

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 3 月 21 日 (21.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/22707 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 63/82, [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
C08J 5/00, 5/18, D01F 6/62
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/07855 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中嶋孝宏 (NAKA-JIMA, Takahiro) [JP/JP]. 塚本健一 (TSUKAMOTO, Kenichi) [JP/JP]. 形舞祥一 (GYOBU, Shoichi) [JP/JP].
- (22) 国際出願日: 2001 年 9 月 10 日 (10.09.2001) 吉田文和 (YOSHIDA, Fumikazu) [JP/JP]. 佐藤万紀 (SATO, Maki) [JP/JP]. 渡辺直樹 (WATANABE, Naoki) [JP/JP]. 蔭山勝彦 (KAGEYAMA, Katsuhiko) [JP/JP]. 桑田光啓 (KUWATA, Mitsuyoshi) [JP/JP]. 森山暢夫 (MORIYAMA, Nobuo) [JP/JP]. 松井義直 (MATSUI, Yoshinao) [JP/JP]. 松田全央 (MATSUDA, Masaou) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 松本治男 (MATSUMOTO, Haruo) [JP/JP]. 池島良知 (IKEHATA, Yoshitomo) [JP/JP]; 〒914-8550 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社 つるが工場内 Fukui (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-276454 2000 年 9 月 12 日 (12.09.2000) JP
特願2000-312950 2000 年 10 月 13 日 (13.10.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)

[続葉有]

(54) Title: POLYMERIZATION CATALYST FOR POLYESTER, POLYESTER PRODUCED WITH THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING POLYESTER

(54) 発明の名称: ポリエステル重合触媒及びこれを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法

(57) Abstract: A polymerization catalyst for polyester production which contains neither a germanium compound nor an antimony compound as a major component. It contains aluminum as the main metallic ingredient, has excellent catalytic activity, and gives a polyester which is effectively inhibited from suffering heat deterioration during melt molding, without deactivating or removing the catalyst, and is excellent in thermal stability, stability to thermal oxidation, and hydrolytic resistance. The polymerization catalyst contains as a first metallic ingredient at least one member selected among aluminum and compounds thereof and further contains a phosphorus compound represented by a specific chemical formula. The polyester produced with this catalyst is usable as fibers, films, sheets, various moldings including hollow moldings, etc.

(57) 要約:

Ge, Sbの化合物を触媒主成分としないポリエステル重合触媒、及びこれを用いて製造されたポリエステル、並びにポリエステルの製造方法に関する。アルミニウムを主たる金属成分とし、触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をすることなしに、溶融成形時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性、熱酸化安定性、耐加水分解性に優れたポリエステルを与えるポリエステル重合触媒を提供する。アルミニウム及びその化合物から選ばれる少なくとも1種を第1金属含有成分として含み、特定の化学式で表されるリン化合物を共存させたポリエステル重合触媒とする。この触媒を使用して製造されたポリエステルは、繊維、フィルム、シート、中空成形体を含む各種成形体等として使用できる。

WO 02/22707 A1



奥原宗和 (OKUHARA, Munekazu) [JP/JP]. 福田裕樹 (FUKUDA, Hiroki) [JP/JP]; 〒740-8567 山口県岩国市瀬町1番1号 東洋紡績株式会社 岩国工場内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 鈴木崇生, 外 (SUZUKI, Takao et al.) ; 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目1番20号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,

NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリエステル重合触媒及びこれを用いて製造されたポリエステル
並びにポリエステルの製造方法

〔技 術 分 野〕

本発明はポリエステル重合触媒及びこれを用いて製造されたポリエステル、並びにポリエステルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、ゲルマニウム、アンチモン化合物を触媒主成分として用いない新規のポリエステル重合触媒、及びこれを用いて製造されたポリエステル、並びにポリエステルの製造方法に関するものである。本発明は、ゲルマニウム、アンチモン化合物を触媒主成分として用いない新規のポリエステル重合触媒を用いて製造されたポリエステルからなる繊維、フィルム、シート、並びに中空成形体を提供するものでもある。

〔背 景 技 術〕

ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等に代表されるポリエステルは、機械的特性、及び化学的特性に優れており、それぞれのポリエステルの特性に応じて、例えば衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などのフィルムやシート、中空成形品であるボトル、電気・電子部品のケーシング、その他エンジニアリングプラスチック成形品等の広範な分野において使用されている。

代表的なポリエステルである芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールを主構成成分とするポリエステルは、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）の場合には、テレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合する重縮合法等により、工業的に製造されている。

従来から、このようなポリエステルの重縮合時に用いられるポリエステル重合

触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、これを主成分、即ち、実用的な重合速度が発揮される程度の添加量にて使用すると、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するという問題点を有している。このような経緯で、アンチモンを全く含まないか或いはアンチモンを触媒主成分として含まないポリエステルが望まれている。

なおポリエステル中の上記の異物は以下のような問題を起こす。

(1) フィルム用のポリエステルにおいては、金属アンチモンの析出は、ポリエステル中の異物となり、熔融押し出し時の口金汚れの原因になるだけでなく、フィルムの表面欠点の原因にもなる。また、中空の成形品等の原料とした場合には、透明性の優れた中空成形品を得ることが困難である。

(2) 繊維用のポリエステル中の異物は、繊維中に強度低下をもたらす異物となり、製糸時の口金汚れの原因となる。ポリエステル繊維の製造においては、主に操業性の観点から、異物の発生のないポリエステル重合触媒が求められる。

上記の問題を解決する方法として、触媒として三酸化アンチモンを用いて、かつPETの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第2666502号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマス及びセレンの化合物を用いることで、PET中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重縮合触媒としてナトリウム及び鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局ポリエステル中のアンチモンの含有量を低減するという目的は達成できない。

PETボトル等の透明性が要求される用途について、アンチモン触媒の有する問題点を解決する方法として、例えば特開平6-279579号公報では、アンチモン化合物とリン化合物の使用量比を規定することにより透明性を改良される方法が開示されている。しかしながら、この方法で得られたポリエステルからの中空成形品は透明性が十分なものとはいえない。

また、特開平10-36495号公報には、三酸化アンチモン、リン酸及びスルホン酸化合物を使用して透明性に優れたポリエステルの連続製造法が開示され

ている。しかしながら、このような方法で得られたポリエステルは熱安定性が悪く、得られた中空成形品のアセトアルデヒド含量が高くなるという問題を有している。

三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒に代わる重縮合触媒の検討も行われており、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物やスズ化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。

このような、チタン化合物を重縮合触媒として用いたときの問題点を克服する試みとして、例えば、特開昭5.5-116722号では、テトラアルコキシチタネートをコバルト塩及びカルシウム塩と同時に用いる方法が提案されている。また、特開平8-73581号によると、重縮合触媒としてテトラアルコキシチタネートをコバルト化合物と同時に用い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。ところが、これらの技術では、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときのPETの着色は低減されるものの、PETの熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。

チタン化合物を触媒として用いて重合したポリエステルの溶融成形時の熱劣化を抑制する他の試みとして、例えば、特開平10-259296号では、チタン化合物を触媒としてポリエステルの重合後にリン系化合物を添加する方法が開示されている。しかし、重合後のポリマーに添加剤を効果的に混ぜ込むことは技術的に困難であるばかりでなく、コストアップにもつながり実用化されていないのが現状である。

アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物を添加して十分な触媒活性を有するポリエステル重合触媒とする技術も公知である。かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、アルカリ金属化合物を併用した公知の触媒は、実用的な触媒活性を得ようとするときそれらの添加量が多く必要であり、その結果、アルカリ金属化合物に起因する異物量が多くなり、繊維に使用したときには製糸性や糸物性が、またフィルムに使用したときはフィルム物性などが悪化する他に、耐加水分解性も低下するという問題も発生する。

アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有しかつ熱安定性並びに耐加水分解性に優れたポリエステルを与える触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという課題を有しており、触媒主成分として使用することには問題がある。

また、ポリエステルの溶融成形時の熱劣化を抑制する方法として、ポリエステルから触媒を除去する方法も挙げられる。ポリエステルから触媒を除去する方法としては、例えば特開平10-251394号公報には、酸性物質の存在下にポリエステル樹脂と超臨界流体である抽出剤とを接触させる方法が開示されている。しかし、このような超臨界流体を用いる方法は技術的に困難である上にコストアップにもつながるので好ましくない。

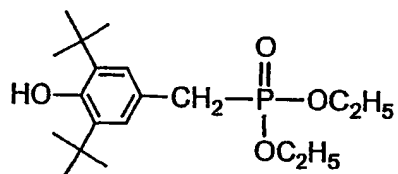
以上のような経緯で、アンチモン及びゲルマニウム以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重合触媒であり、触媒活性に優れかつ溶融成形時に熱劣化をほとんど起こさない熱安定性並びに耐加水分解性に優れたポリエステルを与える重合触媒が望まれている。

本発明は、アンチモン化合物又はゲルマニウム化合物を触媒主成分として含まず、アルミニウムを主たる金属成分とし、触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をすることなしに、溶融成形時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性、熱酸化安定性に優れ、さらには耐加水分解性にも優れたポリエステルを与えるポリエステル重合触媒を提供する。本発明はまた、前記触媒を使用した、フィルム、ボトル等の中空成形品、繊維等の溶融成形を行う際の熱安定性、熱酸化安定性、並びに耐加水分解性が改善されており、バージンの樹脂を使用してもまた成形時に発生する屑を再利用しても品位に優れた製品が得られるポリエステル、並びに前記ポリエステル重合触媒を使用したポリエステルの製造方法を提供することにある。また、本発明の別の目的は、ゲルマニウム、アンチモン化合物を触媒主成分として用いない新規のポリエステル重合触媒を用いて製造されたポリエステルからなる繊維、フィルム、シート、並びに中空成形体を提供することにもある。

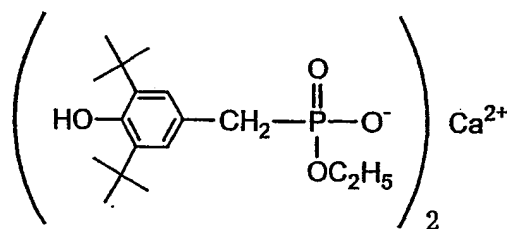
[発 明 の 開 示]

本発明のポリエステル重合触媒は、アルミニウム及びその化合物から選ばれる少なくとも1種を第1金属含有成分として含み、かつ化学式(化1)、(化2)で表されるリン化合物の少なくとも1種を共存させることを特徴とする。

(化1)



(化2)



このような特定の構造を有するリン化合物を使用することにより、アンチモン化合物又はゲルマニウム化合物を触媒主成分として含まず、アルミニウムを主たる金属成分とし、触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をすることなしに、溶融成形時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性に優れ、さらには耐加水分解性にも優れたポリエステルを与えるポリエステル重合触媒が得られる。

上記の化学式(化1)にて示される化合物としては、Irganox 1222 (チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、また(化2)にて示される化合物としてはIrganox 1425 (チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、使用可能である。

本発明の触媒成分であるリン化合物は、酸化防止剤としては知られていたが、これらの化合物を従来の金属含有ポリエステル重合触媒と組み合わせて使用しても、溶融重合を大きく促進することはこれまで知られていなかった。実際に、ポリエステル重合の代表的な触媒であるアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化

合物あるいはゲルマニウム化合物を重合触媒としてポリエステルを溶融重合する際に、本発明のリン化合物を添加しても、実質的に有用なレベルまで重合が促進されることは認められない。

本発明のリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.0001～0.1モル%が好ましく、0.005～0.05モル%であることがさらに好ましい。

本発明のリン化合物を併用することにより、ポリエステル重合触媒中のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を発揮する触媒が得られる。リン化合物の添加量が0.0001モル%未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、また0.1モル%を超えて添加すると逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低下する場合があり、その低下の傾向は、アルミニウムの使用量等により変化する。

リン化合物を使用せず、アルミニウム化合物を主たる触媒成分とする技術であって、アルミニウム化合物の使用量を低減し、さらにコバルト化合物を添加してアルミニウム化合物を主触媒とした場合の熱安定性の低下による着色を防止する技術があるが、コバルト化合物を十分な触媒活性を有する程度に添加するとやはり熱安定性が低下する。従って、この技術では着色防止と熱安定性を両立させることは困難である。

本発明によれば、上述の特定の化学構造を有するリン化合物の使用により、熱安定性の低下、異物発生等の問題を起こさず、しかも第1金属含有成分のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を有するポリエステル重合触媒が得られ、このポリエステル重合触媒を使用することによりポリエステルフィルム、ボトル等の中空成形品、繊維、エンジニアリングプラスチック等の溶融成形時の熱安定性等が改善される。本発明のリン化合物に代えてリン酸やトリメチルリン酸等のリン酸エステルを添加しても添加効果が見られず、実用的ではない。また、本発明のリン化合物を本発明の添加量の範囲で従来のアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物等の金属含有ポリエステル重合触媒と組み合わせて使用しても、溶融重縮合反応を促進する効果は認められない。なお、本発明のリン化合物を単独で本発明の添加量の範囲で使用しても触媒活

性は認められない。

本発明のポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレート (PET) は、ポリエステルの熱安定性の指標である熱安定性パラメータ (TS) は下記式 (1) を、耐加水分解性の指標である耐加水分解性パラメータ (HS) は下記式 (2) をそれぞれ満たすことが好ましく、また熱酸化安定性パラメータ (TOS) は下記式 (3) を満たすことが好ましい。

$$(1) TS < 0.30$$

(TSは熔融重合して得られる固有粘度 ($[IV]_i$) が約 0.65 dl/g の PET レジンチップ 1 g をガラス試験管に入れ 130°C で 12 時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で 30.0°C にて 2 時間熔融状態に維持した後の固有粘度 ($[IV]_{f1}$) から、次式により計算される数値である。非流通窒素雰囲気とは、流通しない窒素雰囲気を意味し、例えば、レジンチップを入れたガラス試験管を真空ラインに接続し、減圧と窒素封入を 5 回以上繰り返した後に 100 Torr となるように窒素を封入して封管した状態である。

$$TS = 0.245 \{ [IV]_{f1}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}.$$

$$(2) HS < 0.10$$

(HSは熔融重合して得られる固有粘度 ($[IV]_i$) が約 0.65 dl/g の PET レジンチップを冷凍粉碎して 20 メッシュ以下の粉末として 130°C で 12 時間真空乾燥した後、その 1 g を純水 100 ml と共にビーカーに入れ、密閉系にして 130°C に加熱、加圧した条件下に 6 時間攪拌した後の固有粘度 ($[IV]_{f2}$) から、次式により計算される数値である。

$$HS = 0.245 \{ [IV]_{f2}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

なお、HSの測定に使用するビーカーは、酸やアルカリの溶出のないものを使用する。具体的にはステンレスビーカー、石英ビーカーの使用が好ましい。

$$(3) TOS < 0.10$$

(TOSは熔融重合にて得られた固有粘度 ($[IV]_i$) が約 0.65 dl/g の PET レジンチップを冷凍粉碎して 20 メッシュ以下の粉末として、 130°C で 12 時間乾燥し、その 0.3 g をガラス試験管に入れ、さらに 70°C で 12 時間真空乾燥した後、シリカゲルにて乾燥した空気下で 230°C 、 15 分加熱し、

加熱後のPETの固有粘度（ $[\text{IV}]_{\text{res}}$ ）から、次式により計算される数値である。シリカゲルで乾燥した空気下で加熱する方法としては、例えば、シリカゲルを入れた乾燥管をガラス試験管上部に接続し、乾燥した空気下で加熱する方法が例示できる。

$$\text{TOS} = 0.245 \{ [\text{IV}]_{\text{res}}^{-1.47} - [\text{IV}]_{\text{r}}^{-1.47} \}。$$

本発明において、TS、TOS、HSを測定するために使用するPETレジenchippは、通常の熔融重合を行った後、熔融状態からの急冷によって作製されたものを使用する。これらの測定に用いるレジenchippの形状としては、例えば、長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のレジenchippを使用する。

かかる構成の触媒の使用により、フィルム、ボトル、繊維等の成形品を製造する際等の加熱熔融に対する熔融熱安定性に優れ、着色や異物の発生の少ない成形品を与えるポリエステルが得られる。また、耐加水分解性や耐熱老化性に優れた成形品を与えるポリエステルを得ることができる。

TSは、0.25以下であることがより好ましく、0.20以下であることが特に好ましい。HSは0.09以下であることがより好ましく、0.085以下であることが特に好ましい。TOSは、0.09以下であることがより好ましく、0.08以下であることが特に好ましい。

本発明の触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、もしくはこれらの化合物を含有していないものであることが好ましい。

また一方で、本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて少量のアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物から選択される少なくとも1種を第2金属含有成分として共存させることが好ましい態様である。かかる第2金属含有成分を触媒系に共存させることは、ジェチレングリコールの生成を抑制する効果に加えて触媒活性を高め、従って反応速度をより高めた触媒成分が得られ、生産性向上に有効である。

アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を添加して十分な触媒活性を有する触媒とする技術は公知である。かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を併用した公知の触媒は、実用的な触媒活性を得よう

とするとそれらの添加量が多く必要であり、アルカリ金属化合物を使用したときは得られるポリエステルの耐加水分解性が低下すると共にアルカリ金属化合物に起因する異物量が多くなり、繊維に使用したときには製糸性や糸物性が、またフィルムに使用したときはフィルム物性などが悪化する。またアルカリ土類金属化合物を併用した場合には、実用的な活性を得ようとするとき得られたポリエステルの熱安定性が低下し、加熱による着色が大きく、異物の発生量も多くなり、耐加水分解性も低下する。

アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物を添加する場合、その使用量M（モル％）は、ポリエステルを構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、 1×10^{-6} 以上0.1モル％未満であることが好ましく、より好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モル％であり、さらに好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 0.03$ モル％であり、特に好ましくは、 $1 \times 10^{-5} \sim 0.01$ モル％である。アルカリ金属、アルカリ土類金属の添加量が少量であるため、熱安定性低下、異物の発生、着色、耐加水分解性の低下等の問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物の使用量Mが0.1モル％以上になると熱安定性の低下、異物発生や着色の増加、並びに耐加水分解性の低下が製品加工上問題となる場合が発生する。Mが 1×10^{-6} 未満では、添加してもその効果が明確ではない。

〔発明を実施するための最良の形態〕

本発明の重縮合触媒を構成するアルミニウムないしアルミニウム化合物としては、金属アルミニウムのほか、公知のアルミニウム化合物は限定なく使用可能である。

アルミニウム化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、酒石酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、

硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム*n*-プロポキサイド、アルミニウム*i s o*-プロポキサイド、アルミニウム*n*-ブトキサイド、アルミニウム*tert*-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ*i s o*-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物及びこれらの部分加水分解物、アルミニウムのアルコキサイドやアルミニウムキレート化合物とヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、酸化アルミニウム、超微粒子酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、アルミニウムとチタンやケイ素やジルコニウムやアルカリ金属やアルカリ土類金属などとの複合酸化物などが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩及びキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム及びアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。

これらのアルミニウム化合物の中でも、アルミニウム含有量が高い酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムが好ましく、さらに溶解度の観点から酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムが好ましい。さらに、装置を腐食しない観点から、酢酸アルミニウムの使用がとくに好ましい。

ここで、水酸化塩化アルミニウムは一般にポリ塩化アルミニウムや塩基性塩化アルミニウムなどとも呼ばれるものの総称であり、水道用に使われるものなどが使用できる。これらは、例えば一般構造式 $[Al_2(OH)_nCl_{3-n}]_m$ (ただし $1 \leq n \leq 5$) で表される。これらの中でも、装置を腐食しない観点から塩素含有量の少ないものが好ましい。

上述の酢酸アルミニウムは、塩基性酢酸アルミニウム、トリ酢酸アルミニウム、酢酸アルミニウム溶液などに代表される酢酸のアルミニウム塩の構造を有するものの総称であり、これらの中でも、溶解性および溶液の安定性の観点から、塩

基性酢酸アルミニウムの使用が好ましい。塩基性酢酸アルミニウムの中でも、モノ酢酸アルミニウム、ジ酢酸アルミニウム、あるいはこれらがホウ酸で安定化されたものが好ましい。ホウ酸で安定化されたものを用いる場合、塩基性酢酸アルミニウムに対して等モル以下の量のホウ酸で安定化されたものを用いることが好ましく、とくに1/2～1/3モル量のホウ酸で安定化された塩基性酢酸アルミニウムの使用が好ましい。塩基性酢酸アルミニウムの安定剤としては、ホウ酸以外に尿素、チオ尿素などが挙げられる。上述のいずれの塩基性酢酸アルミニウムも水やグリコールなどの溶剤に可溶化したもの、とくに水及び／又はエチレングリコールに可溶化したものを用いることが触媒活性や得られるポリエステルの品質の観点から好ましい。

以下に、塩基性酢酸アルミニウム溶液の調製方法の具体例を示す。

(1) 塩基性酢酸アルミニウムの水溶液の調製例

塩基性酢酸アルミニウムに水を加え室温で数時間以上攪拌する。攪拌時間は、12時間以上であることが好ましい。その後、60℃以上で数時間以上攪拌を行う。この場合の温度は、60～80℃の範囲であることが好ましい。攪拌時間は、3時間以上であることが好ましい。水溶液の濃度は、10g/l～30g/lが好ましく、とくに15g/l～20g/lが好ましい。

(2) 塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製例

上述の水溶液に対してエチレングリコールを加える。エチレングリコールの添加量は水溶液に対して容量比で1～5倍量が好ましい。より好ましくは2～3倍量である。該溶液を数時間常温で攪拌することで均一な水／エチレングリコール混合溶液を得る。その後、該溶液を加熱し、水を留去することでエチレングリコール溶液を得ることができる。温度は80℃以上が好ましく、120℃以下が好ましい。より好ましくは90～110℃で数時間攪拌して水を留去することが好ましい。

上述の乳酸アルミニウムは水やグリコールなどの溶剤に可溶化したもの、とくに水及び／又はエチレングリコールに可溶化したものを用いることが触媒活性や得られるポリエステルの品質の観点から好ましい。

以下に、乳酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製方法の具体例を示

す。

乳酸アルミニウムの水溶液を調製する。調製は室温下でも加熱下でもよいが室温下が好ましい。水溶液の濃度は20 g/l～100 g/lが好ましく、50～80 g/lがとくに好ましい。該水溶液にエチレングリコールを加える。エチレングリコールの添加量は水溶液に対して容量比で1～5倍量が好ましい。より好ましくは2～3倍量である。該溶液を常温で攪拌し均一な水/エチレングリコール混合溶液を得た後、該溶液を加熱し、水を留去することでエチレングリコール溶液を得ることができる。温度は80℃以上が好ましく、120℃以下が好ましい。より好ましくは90～110℃で数時間攪拌して水を留去することが好ましい。

本発明のアルミニウムないしアルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.001～0.05モル%が好ましく、更に好ましくは0.005～0.02モル%である。使用量が0.001モル%未満であると触媒活性が十分に発揮されない場合があり、使用量が0.05モル%より多いと、熱安定性や熱酸化安定性の低下、アルミニウムに起因する異物の発生や着色の増加が問題になる場合が発生する。この様にアルミニウム成分の添加量が少なくても本発明の重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。その結果熱安定性や熱酸化安定性が優れ、アルミニウムに起因する異物や着色が低減される。

本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて使用することが好ましい第2金属含有成分を構成するアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される少なくとも1種であることが好ましく、このうちLi, Na, Mgないしその化合物から選択される少なくとも1種の使用がより好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物としては、例えば、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキ

シカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*so-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*tert*-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどとのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物のうち、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いる場合、これらはエチレングリコール等のジオールもしくはアルコール等の有機溶媒に溶解しにくい傾向があるため、水溶液で重合系に添加しなければならず重合工程上問題となる場合がある。さらに、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いた場合、重合時にポリエステルが加水分解等の副反応を受け易くなるとともに、重合したポリエステルは着色し易くなる傾向があり、耐加水分解性も低下する傾向がある。従って、本発明のアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物として好適なものは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、不飽和脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン塩、ハロゲン含有カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸から選ばれる無機酸塩、有機スルホン酸塩、有機硫酸塩、キレート化合物、及び酸化物である。これらの中でもさらに、取り扱い易さや入手のし易さ等の観点から、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、特に酢酸塩の使用が好ましい。

本発明のポリエステルには、コバルト化合物をコバルト原子としてポリエステルに対して10ppm未満の量で添加することが好ましい態様である。より好ましくは5ppm以下であり、さらに好ましくは3ppm以下である。

コバルト化合物はそれ自体ある程度の重合活性を有していることは知られているが、前述のように十分な触媒効果を発揮する程度に添加すると得られるポリエステルの熱安定性が低下する。本発明によれば得られるポリエステルは熱安定性

が良好であるが、コバルト化合物を上記のような少量で添加による触媒効果が明確でないような添加量にて添加することにより、得られるポリエステル着色をさらに効果的に消去できる。なお本発明におけるコバルト化合物は、着色の消去が目的であり、添加時期は重合のどの段階であってもよく、重合反応終了後であってもよく、重合反応終了後から成形時までのどの段階であってもよい。

コバルト化合物としては特に限定はないが、具体的には例えば、酢酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルトおよびそれらの水和物等が挙げられる。その中でも特に酢酸コバルト四水和物が好ましい。

本発明のポリエステルの色調を改善するために、コバルト化合物以外の色調改善剤を用いることも好ましい態様である。色調改善剤とは添加することで色調を変化させる物質のことをいう。本発明の色調改善剤としては特に限定はされないが、無機および有機の顔料、染料、蛍光増白剤などが好ましい。

顔料または染料を使用する場合、使用量が増えると、結果重合体の明るさが低下するという問題が発生する。そのため多くの用途で許容できなくなるという問題が発生する。そのため顔料および染料の総使用量は得られるポリエステルに対して20ppm以下であることが好ましく、より好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下である。かかる領域では重合体の明るさを低下させることなく着色を効果的に消去できる。

さらに蛍光増白剤を単独もしくは他の色調改善剤と併用して用いると、色調が良好になり、例えば使用する顔料または染料の量が少なくてよいので好ましい。蛍光増白剤は一般に用いられている物を1種だけ使用してもよくもしくは2種以上を併用してもよい。添加量は得られるポリエステルに対して50ppm以下であることが好ましく、5～25ppmであることがさらに好ましい。

本発明の無機顔料としては、色調を変化できるものであれば特に規定はされないが、例えば二酸化チタン、カーボンブラック、鉄黒、ニッケルチタンイエロー、黄色酸化鉄、カドミウムイエロー、黄鉛、クロムチタンイエロー、亜鉛フェライト顔料、弁柄、カドミウムレッド、モリブデンレッド、酸化クロム、スピネルグリーン、クロムオレンジ、カドミウムオレンジ、群青、紺青、コバルトブルー

、などが挙げられる。このうち酸化クロム、群青、紺青、コバルトブルーが好ましく、群青、コバルトブルーがさらに好ましい。またこれら無機顔料の一種もしくは二種以上を必要に応じて組み合わせて使用しても良い。

本発明の有機顔料および染料としては、色調を変化できるものであれば規定はされないが、例えばカラーインデックスで表示されているPigment Red 5, 22, 23, 31, 38, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 52, 53:1, 57:1, 122, 123, 144, 146, 151, 166, 170, 177, 178, 179, 187, 202, 207, 209, 213, 214, 220, 221, 247, 254, 255, 263, 272、Pigment Orange 13, 16, 31, 36, 43, 61, 64, 71、Pigment Brown 23、Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 17, 55, 73, 74, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 109, 110, 128, 130, 133, 136, 138, 147, 150, 151, 154, 180, 181, 183, 190, 191, 191:1, 199、Pigment Green 7, 36、Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 29, 60, 64, 68、Pigment Violet 19, 23, 37, 44、Solvent Red 52, 117, 135, 169, 176、Disperse Red 5、Solvent Orange 63, 67, 68, 72, 78、Solvent Yellow 98, 103, 105, 113, 116、Disperse Yellow 54, 64, 160、Solvent Green 3, 20, 26、Solvent Blue 35, 45, 78, 90, 94, 95, 104, 122, 132、Solvent Violet 31、などが挙げられる。またその他のアンスラキノン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、キノフタロン系、ペリレン系、ペリノン系、ベンズイミダゾロン系、ジアリライド系、バット系、インジゴ系、キノフタロン系、ジケトピロロピロール系、アントラピロリドン系の染料／顔料等を挙げることができる。

これらのうちPigment Red 187, 263、Pigment Blue 15:1, 15:3, 29, 60、Pigment Violet 19、Solvent Red 135、Solvent Blue 45, 90, 104, 122、およびアンスラキノン系とフタロシアニン系の染料／顔料が好ましい。さらにアンスラキノン系とフタロシアニン系の染料／顔料は特に好ましい。

選択される顔料および／または染料は下記の条件を満たす物が好ましい。まず顔料および染料は最大限の安全性をもたらすために重合体から非抽出性であること。また日光に対しておよび広範囲の温度および湿度条件に対して安定であること。さらにポリエステル製の間に遭遇する極めて高い温度の結果として昇華

や、色相の変化を生じないことである。更にこの顔料および染料はポリエステルポリマーの物理的性質に悪影響を及ぼさないものが好ましい。

これらの条件を満たす顔料及び／又は染料でポリエステルの色調を改善するものであれば特に限定されないが、例えば特表2000-511211号公報ではある種の青色1,4-ビス(2,6-ジアルキルアニリノ)アントラキノンを主に用い、赤色アンスラキノン及びアントラピリドン(3H-ジベンゾ[f,i,j]イソキノリン-2,7-ジオン)化合物を色相に応じて組み合わせた色調改善剤などが例示されており、これらを用いることができる。これらの染料は適当な色特性を有し、熱、光、湿度および種々の環境要因に対して安定であると共に重合の合間にポリエステルポリマー構造中に含ませることができ、公知の有機染料で遭遇する問題の多くを克服する。またUV光、高温、解糖および加水分解に対して安定である。更に青色成分および赤色成分の量は、着色度の異なったポリエステルに有効に働くように、必要に応じて変化させることができる。

本発明の蛍光増白剤としては一般に用いられているものを単独もしくは組み合わせて使用しても良い。例えばベンズオキサゾリン系蛍光増白剤、好ましくはチバ・スペシャルティケミカルズ社製のUVITEX OB、UVITEX OB-P、UVITEX OB-ONE、クラリアント社製のHOSTALUX KSや、特開平10-1563号公報に記載のものなどが例示され、好ましく使用できる。

以上の色調改善剤は無彩色の色相を達成するため、その種類や添加比などを任意に組み合わせ使用することができる。また、色調改善剤の添加時期は重合のどの段階であってもよく、重合反応終了後であってもよく、重合反応終了後から成形時までのどの段階であってもよい。また添加方法は重合中であれば粉末ないしポリエステルのモノマーの1つに溶解させた混合物にて添加することが好ましい。さらに重合反応終了後では粉末やマスターバッチとして添加することが好ましい。

また顔料等の分散性に問題が生じる場合は、必要に応じて分散剤を使用すると好ましい場合がある。分散剤は顔料の分散を助けるものであれば特に規定はされないが、例えばN,N'-エチレンビスミリスチン酸アミド、N,N'-エチレ

ンビスステアリン酸アミド、N，N′－エチレンビスオレイン酸アミド、N，N′－メチレンビスミリスチン酸アミド、N，N′－メチレンビスステアリン酸アミド、N，N′－メチレンビスオレイン酸アミドなどのN，N′－アルキレンビス脂肪酸アミドなどがある。それらの中でもN，N′－メチレンビスステアリン酸アミドが好ましい。添加量に関しては性能にも左右されるが、顔料に対して10～200wt%、好ましくは40～150wt%添加するのが良い。

本発明によるポリエステルの製造は、触媒として本発明のポリエステル重合触媒を用いる点以外は従来公知の工程を備えた方法で行うことができる。例えば、PETを製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。さらに必要に応じて極限粘度を増大させる為に固相重合を行ってもよい。固相重合前の結晶化促進のため、溶融重合ポリエステルを吸湿させたあと加熱結晶化させたり、また水蒸気を直接ポリエステルチップに吹きつけて加熱結晶化させたりしてもよい。

前記溶融重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いし、また連続式反応装置で行っても良い。これらいずれの方式においても、エステル化反応、あるいはエステル交換反応は1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。溶融重縮合反応も1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。固相重合反応は、溶融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことができる。溶融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。以下にはPETを例にして連続方式での好ましい製造方法の一例について説明する。

まず、エステル化反応により低重合体を製造する場合について説明する。テレフタル酸またはそのエステル誘導体1モルに対して1.02～1.5モル、好ましくは1.03～1.4モルのエチレングリコールが含まれたスラリーを調整し、これをエステル化反応工程に連続的に供給する。

エステル化反応は、1～3個のエステル化反応器を直列に連結した多段式装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水またはアルコールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル化反応の温度は240～270℃、好ましくは245～265℃、圧力は0.2～3 kg/cm² G (0.02～0.3 MPa・G, 即ち0.02～0.3 MPaの加圧下=大気圧+0.02～0.3 MPa)、好ましくは0.5～2 kg/cm² Gである。最終段目のエステル化反応の温度は通常250～290℃好ましくは255～275℃であり、圧力は通常0～1.5 kg/cm² G、好ましくは0～1.3 kg/cm² Gである。3段階以上で実施する場合には、中間段階のエステル化反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。これらのエステル化反応の反応率の上昇は、それぞれの段階で滑らかに分配されることが好ましい。最終的にはエステル化反応率は90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。これらのエステル化反応により分子量500～5000程度の低次縮合物が得られる。

上記エステル化反応は原料としてテレフタル酸を用いる場合は、テレフタル酸の酸としての触媒作用により無触媒でも反応させることができるが重縮合触媒の共存下に実施してもよい。

また、トリエチルアミン、トリー n -ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ n -ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準（全ジオール成分に対して5モル%以下）に保持できるので好ましい。

次に、エステル交換反応によって低重合体を製造する場合は、テレフタル酸ジメチル1モルに対して1.1～1.6モル、好ましくは1.2～1.5モルのエチレングリコールが含まれた溶液を調整し、これをエステル交換反応工程に連続的に供給する。

エステル交換反応は、1～2個のエステル交換反応器を直列に連結した装置を

用いてエチレングリコールが還留する条件下で、反応によって生成したメタノールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル交換反応の温度は180～250℃、好ましくは200～240℃である。最終段目のエステル交換反応の温度は通常230～270℃、好ましくは240～265℃であり、エステル交換触媒として、Zn, Cd, Mg, Mn, Co, Ca, Baなどの脂肪酸塩、炭酸塩やPb, Zn, Sb, Ge酸化物等を用いる。これらのエステル交換反応により分子量約200～500程度の低次縮合物が得られる。

次いで得られた低次縮合物は多段階の液相縮重合工程に供給される。重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度は250～290℃、好ましくは260～280℃であり、圧力は500～20 Torr、好ましくは200～30 Torrで、最終段階の重縮合反応の温度は265～300℃、好ましくは275～295℃であり、圧力は10～0.1 Torr、好ましくは5～0.5 Torrである。3段階以上で実施する場合には、中間段階の重縮合反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度の上昇の度合は滑らかに分配されることが好ましい。

低フレーバー飲料やミネラルウォーター用耐熱中空成形体のように低アセトアルデヒド含有量や低環状3量体含有量を要求される場合などにおいては、このようにして得られた熔融重縮合されたポリエステルは固相重合される。前記のポリエステルを従来公知の方法によって固相重合する。まず固相重合に供される前記のポリエステルは、不活性ガス下または減圧下あるいは水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下において、100～210℃の温度で1～5時間加熱して予備結晶化される。次いで不活性ガス雰囲気下または減圧下に190～230℃の温度で1～30時間の固相重合を行う。

環状3量体含有量を減少させる方法は固相重合に限定されない。例えば、熱水等で触媒を失活させる方法を用いても良いし、従来公知の不活性ガス中での加熱処理方法を使っても構わない。従来公知の加熱処理方法とは、例えば特開平2-298512号公報、特開平8-120062号公報等に記載されている方法である。

加熱処理温度は、180℃以上該ポリエステル融点以下の温度である。通常のポリエチレンテレフタレートについては、好ましくは190℃～260℃以下、特に好ましくは200℃以上250℃以下である。

加熱処理時間は、2時間以上が好ましい。通常、2時間以上60時間が好ましく、さらに好ましくは2時間以上40時間である。

加熱処理の雰囲気中の水分率としては1000ppm以下が好ましく、より好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは400ppm以下である。また、酸素濃度は1000ppm以下が好ましく、より好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下、最も好ましくは50ppm以下である。

用いる不活性ガスとしては、本発明において得られるポリエステルに対して不活性なガスを用いることが好ましく、例えば、窒素ガス、炭酸ガス、ヘリウムガスなどが挙げられる。特に、窒素ガスが安価であるため好ましい。

加熱処理の条件としては、不活性ガス雰囲気であれば、非流通な不活性ガス雰囲気下、不活性ガス流通下のどちらの場合も選ぶ事ができる。

実質的に非流通不活性ガス下で加熱処理を行う場合、加熱処理槽内を前記した不活性ガスによって微加圧状態にしてポリエステルを加熱処理することが好ましい。また、実質的に不活性ガス流通下で加熱処理を行う場合は、通常、常圧下で実施するが、5kg/cm²以下の加圧条件下で加熱処理することもできる。またその際は、本発明のポリエステルを製造する際に用いたグリコール成分を含有させることが好ましい。一方、不活性気体の流量は、ポリエステルの固有粘度と密接な関係があるので、含まれるグリコールの濃度および所望のポリエステルの固有粘度、加熱処理温度などに応じて適宜選択されるべきである。

加熱処理操作を行う装置としては、上記ポリエステルと不活性ガスとを均一に接触し得る装置が望ましい。このような加熱処理装置としては、例えば、静置型乾燥機、回転型乾燥機、流動床型乾燥機、攪拌翼を有する乾燥機、ガラス試験管などが挙げられる。

本発明の触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応及びエステル交換反応にも触媒活性を有する。例えば、テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応に

よる重合は、通常チタン化合物や亜鉛化合物などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒に代えて、もしくはこれらの触媒に共存させて本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明の触媒は、熔融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有しており、いずれの方法によってもポリエステルを製造することが可能である。

本発明の重縮合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。例えばエステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前及び反応途中の任意の段階もしくは重縮合反応の開始直前あるいは反応途中に反応系へ添加することができる。特に、アルミニウムないしその化合物は重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

本発明の重縮合触媒の添加方法は、粉末状ないしはニート状での添加であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。また、アルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、好ましくは本発明のリン化合物とを予め混合した混合物として添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。またアルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、好ましくはリン化合物とを同じ添加時期に重合系に添加してもよく、それぞれの成分を別々の添加時期に添加してもよい。また、触媒の全量を一度に添加しても、複数回に分けて添加してもよい。

本発明の重縮合触媒を構成するアルミニウム化合物とリン化合物を予め混合した混合物を触媒として用いる場合、該触媒の調製方法としては、予め調製したアルミニウム化合物の溶液に本発明のリン化合物を添加してもよいし、予め調製したリン化合物の溶液にアルミニウム化合物を添加してもよい。あるいは、両者の溶液を混合して調製してもよいし、両者を同時に溶剤に溶解させてもよい。溶剤としては、エチレングリコール等のグリコールや水、あるいは他の溶剤を用いることができるが、水及び／又はエチレングリコールの使用が好ましい。溶液を調製する際は、常温で調製しても加熱して調製してもよい。また、溶液に限らず、両者を混合したスラリーや両者を粉体で混合したものを触媒として使用してもよい。

本発明の重縮合触媒は、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合

物などの他の重縮合触媒を、これらの成分の添加が前述のようなポリエステルの特性、加工性、色調等製品に問題を生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、重合時間の短縮による生産性を向上させる際に有効であり、好ましい。

アンチモン化合物は、重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として50ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましい添加量は、30ppm以下である。アンチモンの添加量を50ppm以上にすると、金属アンチモンの析出が起こり、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。

ゲルマニウム化合物は、重合して得られるポリエステルに対してゲルマニウム原子として20ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましい添加量は10ppm以下である。ゲルマニウムの添加量を20ppm以上にすると、コスト的に不利になるため好ましくない。

チタン化合物は、重合して得られるポリエステルに対してチタン原子として5ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましい添加量は3ppm以下であり、さらに好ましくは1ppm以下である。チタンの添加量を5ppm以上にすると、得られるポリエステルの着色が顕著になり、さらに熱安定性が顕著に低下するため好ましくない。

本発明において使用可能なアンチモン化合物としては、特に限定はされないが、好適な化合物として三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、特に三酸化アンチモンの使用が好ましい。また、ゲルマニウム化合物としては、特に限定はされないが、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、特に二酸化ゲルマニウムが好ましい。二酸化ゲルマニウムとしては結晶性のものと非晶性のものの両方が使用できる。

本発明において使用可能なチタン化合物としては特に限定はされないが、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-*tert*-ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラ

ベンジルチタネート、蔞酸チタン酸リチウム、蔞酸チタン酸カリウム、蔞酸チタン酸アンモニウム、酸化チタン、チタンとケイ素やジルコニウムやアルカリ金属やアルカリ土類金属などとの複合酸化物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステル、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸とリン化合物からなる反応生成物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルと少なくとも2個のヒドロキシル基を有する多価アルコール、2-ヒドロキシカルボン酸および塩基からなる反応生成物などが挙げられ、このうちチタンとケイ素の複合酸化物、チタンとマグネシウムの複合酸化物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸とリン化合物からなる反応生成物が好ましい。

またスズ化合物としては、ジブチルスズオキシサイド、メチルフェニルスズオキシサイド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルジスズオキシサイド、トリエチルスズハイドロオキシサイド、モノブチルヒドロキシスズオキシサイド、トリイソブチルスズアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズサルファイド、ジブチルヒドロキシスズオキシサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸などが挙げられ、特にモノブチルヒドロキシスズオキシサイドの使用が好ましい。

本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸及びこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種又は二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種又は二種以上とから成るもの、又はヒドロキシカルボン酸及びこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、又は環状エステルから成るものをいう。

ジカルボン酸としては、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、3-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマ

一酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

上記のジカルボン酸のなかでも、特に、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸の使用が、得られるポリエステルの物理特性等の点で好ましく、必要に応じて他のジカルボン酸を構成成分とする。

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、及びこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

グリコールとしてはエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(

β -ヒドロキシエトキシフェニル) スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル) エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加されたグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられる。

上記のグリコールのなかでも、特に、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを主成分として使用することが好適である。

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ) 安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、又はこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

環状エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが例示される。

本発明で用いられるポリエステルは、主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルが好ましい。

主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%

以上含有するポリエステルである。主たる酸成分がナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルも同様に、ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。

主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでもよい。

本発明で用いられるナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、上述のジカルボン酸類に例示した1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

本発明で用いられるアルキレングリコールとしては、上述のグリコールとして例示したエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール等の使用が好適である。これらは同時に2種以上を使用してもよい。

本発明のポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフ

タレート、ポリプロピレンナフタレート及びこれらの共重合体が好ましく、これらのうち、ポリエチレンテレフタレート及びその共重合体が特に好ましい。

また、本発明のポリエステルには公知のリン系化合物を共重成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば（２－カルボキシエチル）メチルホスフィン酸、（２－カルボキシエチル）フェニルホスフィン酸、９，１０－ジヒドロ－１０－オキサー（２，３－カルボキシプロピル）－１０－ホスファフェナンスレン－１０－オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることが可能である。

本発明のポリエステルの構成成分として、ポリエステルの繊維として使用した場合の染色性改善のために、スルホン酸アルカリ金属塩基を有するポリカルボン酸を共重成分とすることは好ましい態様である。

共重合モノマーとして用いる金属スルホネート基含有化合物としては、特に限定されるものではないが、５－ナトリウムスルホイソフタル酸、２－ナトリウムスルホテレフタル酸、５－リチウムスルホイソフタル酸、２－リチウムスルホテレフタル酸、５－カリウムスルホイソフタル酸、２－カリウムスルホテレフタル酸、又はそれらの低級アルキルエステル誘導体などが挙げられる。本発明では特に５－ナトリウムスルホイソフタル酸又はそのエステル形成性誘導体の使用が好ましい。

金属スルホネート基含有化合物の共重合量はポリエステルの構成する酸成分に対して、０．３～１０．０モル％が好ましく、より好ましくは０．８０～５．０モル％である。共重合量が少なすぎると塩基性染料可染性に劣り、多すぎると繊維とした場合、製糸性に劣るだけでなく、増粘現象により繊維として十分な強度が得られなくなる。また、金属スルホネート基含有化合物を２．０モル％以上共重合すると、得られた改質ポリエステル繊維に常圧可染性を付与することも可能である。また適切な易染化モノマーを選択することで金属スルホネート基含有化合物の使用量を適宜減少させることは可能である。易染化モノマーとしては特に限定はしないが、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールに代表される長鎖グリコール化合物やアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸に代表

される脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

本発明の方法に従ってポリエステルを重合した後に、このポリエステルから触媒を除去するか、又はリン系化合物などの添加によって触媒を失活させることによって、ポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。

本発明のポリエステル中には、他の任意の重合体や制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、安定剤、酸化防止剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系等の酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系等のリン系、硫黄系、アミン系等の安定剤が使用可能である。

これらの添加剤は、ポリエステルの重合時もしくは重合後、あるいはポリエステルの成形時の任意の段階で添加することが可能であり、どの段階が好適かは化合物の特性やポリエステル成形体の要求性能に応じてそれぞれ異なる。

本発明のポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエステルは常法の熔融紡糸法により繊維を製造することが可能であり、紡糸・延伸を2ステップで行う方法及び1ステップで行う方法が採用できる。さらに、捲縮付与、熱セットやカット工程を備えたステーブルの製造方法やモノフィラメントなど公知の繊維製造方法がすべて適用できるものである。

また得られた繊維は異型断面系、中空断面系、複合繊維、原着糸等の種々繊維構造となすことができ、糸加工においても例えば混織、混紡、等の公知の手段を採用することができる。

更に上記ポリエステル繊維は織編物或いは不織布等の繊維構造体となすことができる。

そして上記ポリエステル繊維は、衣料用繊維、カーテン、カーペット、ふとん綿、ファイバーフィル等に代表されるインテリア・寝装用繊維、タイヤコード、ロープ等の抗張力線、土木・建築資材、エアバッグ等の車輛用資材、等に代表される産業資材用繊維、各種織物、各種編物、ネット、短繊維不織布、長繊維不織布用、等の各種繊維用途に使用することができる。

本発明のポリエステル樹脂は、中空成形体として好適に用いられる。

中空成形体としては、ミネラルウォーター、ジュース、ワインやウイスキー等

の飲料容器、ほ乳瓶、瓶詰め食品容器、整髪料や化粧品等の容器、住居および食器用洗剤容器等が挙げられる。

これらの中でも、ポリエステルの持つ衛生性及び強度、耐溶剤性を活かした耐圧容器、耐熱耐圧容器、耐アルコール容器として各種飲料用に特に好適である。

中空成形体の製造は、熔融重合や固相重合によって得られたポリエステルチップを真空乾燥法等によって乾燥後、押し出し成型機や射出成型機等の成型機によって成形する方法や、熔融重合後の熔融体を熔融状態のまま成型機に導入して成形する直接成形方法により、有底の予備成形体を得る。さらに、この予備成形体を延伸ブロー成形、ダイレクトブロー成形、押出ブロー成形などのブロー成型法により最終的な中空成形体が得られる。もちろん、上記の押し出し成型機や射出成型機等の成型機によって得られた成形体を最終的な中空容器とすることもできる。

このような中空成形体の製造の際には、製造工程で発生した廃棄樹脂や市場から回収されたポリエステル樹脂を混合することもできる。このようなリサイクル樹脂であっても、本発明のポリエステル樹脂は劣化が少なく、高品質の中空成型品を得ることができる。

さらには、このような容器は、中間層にポリビニルアルコールやポリメタキシリレンジアミンアジペートなどのガスバリア性樹脂層、遮光性樹脂層やリサイクルポリエステル層を設けた多層構造をとることも可能である。また、蒸着やCVD（ケミカルベーパーデポジット）等の方法を用いて、容器の内外をアルミニウムなどの金属やダイヤモンド状カーボンの層で被覆することも可能である。

なお、中空成形体の口栓部等の結晶性を上げるため、ポリエチレンを初めとする他の樹脂やタルク等の無機核剤を添加することもできる。

また、本発明のポリエステル樹脂は押出機からシート状物に押し出し、シートとすることもできる。このようなシートは、真空成形や圧空成形、型押し等により加工し、食品や雑貨用のトレイや容器、カップ、プリスターバック、電子部品のキャリアテープ、電子部品配送用トレイとして用いる。また、シートは各種カードとして利用することもできる。

これら、シートの場合でも、上述のような中間層にガスバリア性樹脂層、遮光

性樹脂層やリサイクルポリエステル層を設けた多層構造をとることも可能である。

また、同様にリサイクル樹脂を混合することもできる。さらには、結晶性の耐熱性容器とすることを目的に、ポリエチレンを初めとする他の樹脂やタルク等の無機核剤を添加し、結晶性を高めることができる。

本発明のポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエステルは、フィルムに用いることができる。その方法は、ポリエステルの溶融押出し、T-ダイスより冷却回転ロール上にシート状に成型し、未延伸シートを作成する。この際、例えば特公平6-39521号公報、特公平6-45175号公報に記載の技術を適用することにより、高速製膜性が可能となる。また、複数の押出し機を用い、コア層、スキン層に各種機能を分担させ、共押出し法により積層フィルムとしても良い。

本発明のポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエステルは、配向ポリエステルフィルムに用いることができる。配向ポリエステルフィルムは、公知の方法を用いて、ポリエステルのガラス転移温度以上結晶化温度未満で、少なくとも一軸方向に1.1～6倍に延伸することにより得ることができる。

例えば、二軸配向ポリエステルフィルムを製造する場合、縦方向または横方向に一軸延伸を行い、次いで直交方向に延伸する逐次二軸延伸方法、縦方向及び横方向に同時に延伸する同時二軸延伸する方法、さらに同時二軸延伸する際の駆動方法としてリニアモーターを用いる方法のほか、横・縦・縦延伸法、縦・横・縦延伸法、縦・縦・横延伸法な、同一方向に数回に分けて延伸する多段延伸方法を採用することができる。

さらに、延伸終了後、フィルムの熱収縮率を低減させるために、(融点-50℃)～融点未満の温度で30秒以内、好ましくは10秒以内で熱固定処理を行い、0.5～10%の縦弛緩処理、横弛緩処理などを施すことが好ましい。

得られた配向ポリエステルフィルムは、厚みが1 μ m以上1000 μ m以下が好ましく、より好ましくは5 μ m以上500 μ m以下、より好ましくは10 μ m以上200 μ m以下である。1 μ m未満では腰が無く取り扱いが困難である。また1000 μ mを超えると硬すぎて取り扱いが困難である。

また、接着性、離型性、制電性、赤外線吸収性、抗菌性、耐擦り傷性、などの各種機能を付与するために、配向ポリエステルフィルム表面にコーティング法により高分子樹脂を被覆してもよい。また、被覆層にのみ無機及び／又は有機粒子を含有させて、易滑高透明ポリエステルフィルムとしてもよい。さらに、無機蒸着層を設け酸素、水、オリゴマーなどの各種バリア機能を付与したり、スパッタリング法などで導電層を設け導電性を付与することもできる。

また、配向ポリエステルフィルムの滑り性、走行性、耐摩耗性、巻き取り性などのハンドリング特性を向上させるために、ポリエステルの重合工程で、無機及び有機塩粒子又は耐熱性高分子樹脂粒子を添加して、フィルム表面に凹凸を形成させてもよい。これらの粒子は表面処理がされたものであっても、表面処理がされていないものであってもよく、表面処理をする場合には、無機化合物ないし有機化合物を使用した親水性処理、もしくは疎水性処理のいずれであってもよい。例えば分散性を向上させる等の目的で表面処理をした粒子を使用することが好ましいケースがある。

添加する無機粒子としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、フッ化リチウム、ソジウムカルシウムアルミシリケート等が挙げられる。

添加する有機塩粒子としては、蓚酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩等が挙げられる。

また添加する架橋高分子粒子としては、ジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のビニル系モノマーの単独または共重合体の粒子が挙げられる。その他に、ポリテトラフルオロエチレン、ベンゾグアナミン樹脂、熱硬化エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂などの有機粒子を用いても良い。

上記不活性粒子を基材フィルムとなるポリエステル中に含有させる方法は、限定されないが、(a) ポリエステル構成成分であるジオール中で不活性粒子をスラリー状に分散処理し、該不活性粒子スラリーをポリエステルの重合反応系へ添

加する方法、(b) ポリエステルフィルムの溶融押出し工程においてベント式二軸押出し機で、溶融ポリエステル樹脂に分散処理した不活性粒子の水スラリーを添加する方法、(c) ポリエステル樹脂と不活性粒子を溶融状態で混練する方法 (d) ポリエステル樹脂と不活性粒子のマスターレジンとを溶融状態で混練する方法などが例示される。

重合反応系に添加する方法の場合、不活性粒子のジオールスラリーを、エステル化反応またはエステル交換反応前から重縮合反応開始前の溶融粘度の低い反応系に添加することが好ましい。また、不活性粒子のジオールスラリーを調整する際には、高圧分散機、ビーズミル、超音波分散などの物理的な分散処理を行うことが好ましい。さらに、分散処理したスラリーを安定化させるために、使用する粒子の種類に応じて適切な化学的な分散安定化処理を併用することが好ましい。

分散安定化処理としては、例えば無機酸化物粒子や粒子表面にカルボキシル基を有する架橋高分子粒子などの場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ化合物をスラリーに添加し、電気的な反発により粒子間の再凝集を抑制することができる。また、炭酸カルシウム粒子、ヒドロキシアパタイト粒子などの場合にはトリポリリン酸ナトリウムやトリポリリン酸カリウムをスラリー中に添加することが好ましい。

また、不活性粒子のジオールスラリーをポリエステルの重合反応系へ添加する際、スラリーをジオールの沸点近くまで加熱処理することも、重合反応系へ添加した際のヒートショック（スラリーと重合反応系との温度差）を小さくすることができるため、粒子の分散性の点で好ましい。

これらの添加剤は、ポリエステルの重合時もしくは重合後、あるいはポリエステルフィルムの製膜後の任意の段階で添加することが可能であり、どの段階が好適かは化合物の特性やポリエステルフィルムの要求性能に応じてそれぞれ異なる。

また、本発明のポリエステルは熱安定性に優れるため、例えば、本ポリエステルを用いてフィルムなどを作成する際、延伸工程で生ずるフィルムの耳の部分や規格外のフィルムを溶融して再利用するのに適している。

本発明の配向ポリエステルフィルムは、好ましくは帯電防止性フィルム、易接着性フィルム、カード用フィルム、ダミー缶用フィルム、農業用フィルム、建材用フィルム、化粧材、壁紙、OHPフィルム、印刷用フィルム、インクジェット記録用フィルム、昇華転写記録用フィルム、レーザービームプリンタ記録用フィルム、電子写真記録用フィルム、熱転写記録用フィルム、感熱転写記録用フィルム、プリント基板配線用フィルム、メンブレンスイッチ用フィルム、プラズマディスプレイ用フィルム、タッチパネル用フィルム、マスキングフィルム、写真製版用フィルム、レントゲンフィルム、写真ネガフィルム、位相差フィルム、偏光フィルム、偏光膜保護（TAC）フィルム、プロテクトフィルム、感光性樹脂フィルム、視野拡大フィルム、拡散シート、反射フィルム、反射防止フィルム、導電性フィルム、セパレータ、紫外線防止用フィルム、バックグランドテープなどに使用可能である。

帯電防止用フィルムとしては、例えば特許第2952677号公報、特開平6-184337号公報に記載の技術を用いることができる。易接着性フィルムとしては、例えば特公平07-108563、特開平10-235820、特開平11-323271号公報に、カード用フィルムとしては例えば特開平10-171956、特開平11-010815号公報に記載の技術を本発明のフィルムに適用できる。ダミー缶用フィルムとしては例えば特開平10-101103号公報に記載のシート状筒体の替わりに、本発明のフィルム上に意匠を印刷し筒状、半筒状にしたものを用いることができる。建材用フィルム、建材用化粧板、化粧材用フィルムとしては、例えば特開平05-200927号公報に記載の基材シート、特開平07-314630号公報に記載の透明シートとして本発明のフィルムを用いることができる。OHP用（オーバーヘッドプロジェクタ用）フィルムとしては特開平06-297831号公報に記載の透明樹脂シート、特開平08-305065号公報に記載の透明高分子合成樹脂フィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。インクジェット記録用フィルムとしては、例えば特開平05-032037号公報に記載の透明基材として本発明のフィルムを用いることができる。昇華転写記録用フィルムとしては例えば特開2000-025349号公報に記載の透明なフィルムとして本発明のフィルムを用いること

ができる。レーザービームプリンタ用ないし電子写真記録用フィルムとしては例えば特開平05-088400号公報に記載のプラスチックフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。熱転写記録用フィルムとしては例えば特開平07-032754号公報に感熱記録用としては特開平11-034503号公報にそれぞれ記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。プリント基板用としては例えば特開平06-326453号公報に記載のポリエステルフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。メンブレンスイッチ用としては例えば特開平05-234459号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。光学フィルタ（熱線フィルタ、プラズマディスプレイ用）としては、例えば特開平11-231126号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。透明導電性フィルム、タッチパネル用としては例えば特開平11-224539号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。マスキングフィルム用としては、例えば特開平05-273737号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。写真製版用としては例えば特開平05-057844号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。写真用ネガフィルムとしては例えば特開平06-167768号公報の段落番号（0123）に記載のポリエチレンテレフタレートフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。位相差フィルムとしては例えば特開2000-162419号公報に記載のフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。セパレータとしては、例えば特開平11-209711号公報の段落番号（0012）に記載のフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。紫外線防止用フィルムとしては例えば特開平10-329291号公報に記載のポリエステルフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。農業用フィルムとしては、特開平10-166534号公報に記載のポリエチレンテレフタレートフィルムに本発明のフィルムを適用することにより得ることができる。粘着シートとしては例えば特開平06-122856号公報に記載のポリエチレンテレフタレートフィルムに本発明の配向ポリエステルフィルムを適用することにより得られる。

【実施例】

以下、本発明の構成と効果を実施例に基づいて説明するが、本発明は、もとよりこれらの実施例に限定されるものではない。

〔評価方法〕

1) 固有粘度 (I V)

ポリエステルをフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの6/4 (重量比) 混合溶媒を使用して溶解し、温度30℃にて測定した。

2) 酸価 (A V)

ポリエステル重合体0.1gをベンジルアルコール10mlに溶解した後、0.1NのNaOHのメタノール/ベンジルアルコール=1/9の溶液を使用して滴定により測定した。

3) ジエチレングリコール含量 (D E G)

ポリエステル0.1gをメタノール2ml中で250℃で加熱分解した後、ガスクロマトグラフィーにより定量して求めた。

4) 示差走査熱量分析 (D S C)

TAインスツルメンツ社製DSC 2920を用いて測定した。ポリエステル10.0mgをアルミパンに入れ、50℃/分の昇温速度で280℃まで加熱し、280℃に達してから1分間保持した後即座に、液体窒素中でクエンチした。その後、室温から20℃/分の昇温速度で300℃まで昇温し、昇温時結晶化温度 T_{c1} ならびに融点 T_m を求めた。300℃に達してから2分間保持した後に、10℃/分で降温し、降温時結晶化温度 T_{c2} を求めた。 T_{c1} 、 T_m 、 T_{c2} はそれぞれのピークの極大部分の温度とした。

5) 色相

熔融重合で所定の攪拌トルクに到達した時点でオートクレーブに窒素を導入し常圧に戻し重縮合反応を停止した。その後、微加圧下ポリマーを冷水にストランド状に吐出して急冷し、その後約20秒間冷水中で保持した後カッティングして長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のレジンチップを得た。このようにして得られたレジンチップを、約一昼夜室温にて濾紙の上で風乾した後、カラー測定に使用した。カラー測定は、熔融重合して得られたIVが約0.65dl/gのPETレジンチップを用い、色差計(東京電色(株)製MODEL TC

—1500MC—88)を使用して、ハンターのL値、a値、b値として測定した。

6) 溶液ヘーズ値 (Haze)

熔融重合したIVが約0.65dl/gのPETレジenchップをp-クロロフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの3/1混合溶媒(重量比)に溶解して8g/100mlの溶液とし、日本電色工業株式会社濁度計NDH2000を用いて室温で測定した。測定方法はJIS規格JIS-K7105に依り、セル長1cmのセルを用いて、溶液の拡散透過光(DF)と全光線透過光(TT)を測定し、下記計算式よりHaze(%)を求めた。

$$\text{Haze}(\%) = (\text{DF}/\text{TT}) \times 100$$

7) 熱安定性パラメータ(TS)

熔融重合したIVが約0.65dl/g(熔融試験前; $[\text{IV}]_i$)のPETレジenchップ1gを内径約14mmのガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、真空ラインにセットし減圧と窒素封入を5回以上繰り返した後100mmHgの窒素を封入して封管し、300℃の塩バスに浸漬して2時間熔融状態に維持した後、サンプルを取り出して冷凍粉碎して真空乾燥し、IV(熔融試験後; $[\text{IV}]_{f1}$)を測定し、下記計算式を用いて求めた。式は、既報(上山ら: 日本ゴム協会誌第63巻第8号497頁1990年)から引用した。

$$\text{TS} = 0.245 \{ [\text{IV}]_{f1}^{-1.47} - [\text{IV}]_i^{-1.47} \}$$

8) 熱酸化安定性パラメータ(TOS)

熔融重合したIVが約0.65dl/gのPETレジenchップを冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末にしそれを130℃で12時間真空乾燥したもの300mgを内径約8mm、長さ約140mmのガラス試験管に入れ70℃で12時間真空乾燥した後、シリカゲルを入れた乾燥管を試験管上部につけて乾燥した空気下で、230℃の塩バスに浸漬して15分間加熱した後のIVを測定し、上記したTSと同じ下記計算式を用いて求めた。ただし、 $[\text{IV}]_i$ および $[\text{IV}]_{f2}$ はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV(dl/g)を指す。冷凍粉碎は、フリーザーミル(米国スベックス社製6750型)を用いて行った。専用セルに約2gのレジenchップと専用のインパクターを入れた後、セルを装置にセットし液

体窒素を装置に充填して約10分間保持し、その後、RATE10（インパクトが1秒間に約20回前後する）で5分間粉碎を行った。

$$TOS = 0.245 \{ [IV]_{t_2}^{-1.47} - [IV]_{t_1}^{-1.47} \}$$

9) 耐加水分解性パラメータ (HS)

熔融重合して得られた固有粘度が約0.65 dl/g（試験前；[IV]₁）のPETレジンチップを上記8）と同様に冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末にしそれを130℃で12時間真空乾燥した。加水分解試験はミニカラー装置（株）テクサム技研製Type MC12. ELB）を用いて行った。上記粉末1gを純水100mlと共に専用ステンレスビーカーに入れてさらに専用の攪拌翼を入れ、密閉系にして、ミニカラー装置にセットし130℃に加熱、加圧した条件下に6時間攪拌した。試験後のPETをグラスフィルターで濾取し、真空乾燥した後IVを測定し（[IV]₂）、以下の式により耐加水分解性パラメータ（HS）を求めた。

$$HS = 0.245 \{ [IV]_{t_2}^{-1.47} - [IV]_{t_1}^{-1.47} \}$$

10) オリゴマー酸価 (AV₀)

オリゴマーを粉碎し、110℃で15時間以上減圧乾燥する。試料約1gを精秤し、ピリジン20mlを加える。15分間煮沸還流し溶解させる。溶解後、10mlの純水を添加し、室温まで放冷する。フェノールフタレインを指示薬としてN/10-NaOHで滴定する。試料を入れずにブランクも同じ作業を行う。なお、オリゴマーがピリジンに溶解しない場合は、ベンジルアルコール中で行う。

下記式に従って、AV₀(eq/ton)を算出する。

$$AV_0 = (A - B) \times 0.1 \times f \times 1000 / W$$

(A=滴定数(ml), B=ブランクの滴定数(ml), f=NaOHのファクター, W=試料の重さ(g))

11) オリゴマーOH価 (OHV₀)

オリゴマーを粉碎し、110℃で15時間以上減圧乾燥する。試料約0.5gを精秤し、アセチル化剤（無水酢酸ピリジン溶液0.5モル%/L）10mlを加える。95℃以上の水槽に1.5時間浸漬した後、純水10mlを添加し室温

まで放冷する。フェノールフタレインを指示薬としてN/5-NaOH溶液で滴定する。試料を入れずにブランクも同じ作業を行う。

下記式に従って、 $OHV_o - (eq / ton)$ を算出する。

$$OHV_o = \{ (B - A) \times 0.2 \times f \times 1000 / W \} + AV_o$$

(A=滴定数 (ml), B=ブランクの滴定数 (ml), $f=N/5-NaOH$ 溶液のファクター, W =試料の重さ (g))。

1 2) Pnの計算

$$P_n (\text{重合度}) = [MW + 26.88 \times \{ OHV_o / (AV_o + OHV_o) \}] / (192 + 44E)$$

ただし、 MW (分子量 (g/mol)) = $10^6 \times 2 / (AV_o + OHV_o)$

$$E = DEG / (EG + DEG)$$

Eはジエチレングリコール生成モル分率、DEGはポリマー中のジエチレングリコールのモル数、EGはエチレングリコールのモル数。

1 3) エステル化率の計算 (E_s (%))

$$E_s \text{ 化率} = [1 - AV_o / \{ P_n (AV_o + OHV_o) \}] \times 100$$

1 4) 粒度測定

粉末を溶かさない溶媒に粒子を超音波で分散させ、マイクロトラックFRA-9220型 (日機装) を使用して粒度分布を測定した。アルミニウムトリスアセチルアセトネートの粉末は、日石三菱スーパーマルパス5K20J2に分散し測定した。

1 5) 延伸糸の強度と伸度

テンシロン (オリエンテック社) によりゲージ長200mm、クロスヘッドスピード200mm/分の条件で強度および伸度をそれぞれ5回測定しその平均値で評価した。

1 6) 延伸糸の配向度

ベレックコンペンセーターを装着した偏光顕微鏡によりレターデーションと繊維径により求めた $n=5$ の平均値とした。

1 7) 延伸糸の密度

硝酸カルシウム4水和物と純水の混合液からなる密度勾配管により30℃で測

定した $n=3$ の平均値とした。

18) 生機・精練加工後の色調

試料を8枚重ねたものを用いて、ミノルタ(株)分光測色器CM-3700を用いて、 L^* 、 a^* 、 b^* として求めた。

19) ヘイズ(Haze, 霞度%)

日本電色(株)製ヘイズメーターmodel NDH2000で測定した。

20) アセトアルデヒド含有量

試料と蒸留水を、試料/蒸留水=1g/2mlの割合で窒素置換したガラスアンブルに入れて上部を溶封し、160℃で2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し濃度を測定し、ppmで表示した。

21) 二軸配向フィルムの強度と伸度

フィルムを幅10mm、長さ180mmの短冊状に切り出し、東洋ボールドウィン社製の引張試験機(RTM100)を用いて、チャック間長さが100mmとなるようにセットし、引張り速度100mm/分で23℃×65%RHの環境下で測定した。

22) ポリマー溶融比抵抗(ρ_i)

275℃で溶融したポリエステル中に2枚の電極板を置き、120Vの電圧を印加した時の電流値(i_0)を測定し、比抵抗値 ρ_i を次式により求める。

$$\rho_i (\Omega \cdot \text{cm}) = A / l \times V / i_0$$

A =電極面積(cm^2)、 l =電極間距離(cm)、 V =電圧(V)。

23) 中空成形体の色相

二軸延伸ブロー成形法により得られた1500ml容量のボトルの胴部(肉厚約0.4mm)より試料を切り取り、色差計MODEL TC-1500MC-88(東京電色(株)製)を使用して、ハンターのL値、a値、b値として測定した。

[ポリエステル合成例]

(実施例1)

高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造したビス(2

ーヒドロキシエチル) テレフタレート及びオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒として塩化アルミニウムの13g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.015mol%とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製) の10g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.02mol%を加えて、窒素雰囲気下、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa (0.1 Torr) としてさらに275℃、13.3Paで重縮合反応を行った。

上記の重縮合にて得られたIVが0.65dl/gのポリエチレンテレフタレート(PET)を常法に従ってチップ化した。重縮合反応に要した時間、重縮合後のPETの固有粘度、酸価、色相などの測定結果を表1に示した。

また上記のPETレジンチップを用いて溶融試験を行い熱安定性パラメータ(TS)を求めた。

前記チップ化したPETレジン常法に従って粉碎し、粉末を使用して加水分解性試験並びに熱酸化安定性試験を行い、耐加水分解性パラメータ(HS)と熱酸化パラメータ(TOS)も求め、表1に示した。

(実施例2、3)

使用する触媒の種類を変更した以外は実施例1と同様の操作を行い、PETを作製した。評価も実施例1と同様に行った。使用した触媒組成及び評価結果を表1に示した。なお、触媒の成分である酢酸リチウム二水和物は、50g/lのエチレングリコール溶液を、PETの酸成分に対してリチウム原子として表1に記載の添加量となるように使用した。

(比較例1)

重縮合触媒成分としてIrganox 1425を使用しない点を除いて実施例1と同様の操作を行い、PETを作製しようとした。しかし、180分重縮合反応を行ったが、十分な重合度に到達しなかった。

(比較例2)

触媒として三酸化アンチモンを、その添加量がPET中の酸成分に対してアン

チモン原子として0.05モル%となるように使用した以外は実施例1と同様の操作を行った。評価の結果を表1に併せて示した。

(評価結果)

表1の結果から、本発明の触媒は、固有粘度が実用的な値である0.65dl/gになるまでの重縮合時間が短く、従って重合活性が高く、得られたポリエステルも色相が良好であって、しかもTSが低くて熱安定性に優れ、また熱酸化安定性、耐加水分解性にも優れることがわかる。

一方、本発明のリン化合物を使用しない場合には重合活性が低く、三酸化アンチモンを使用すると、重合活性は高いが、前述のように黒ずみや異物発生等の問題を避けることはできない。

(実施例4)

攪拌機付きの熱媒循環式2リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、0.25MPaの加圧下250℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を110分間行いエステル化率が95%以上のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)およびオリゴマーの混合物(以下、BHET混合物という)を得た。このBHET混合物に対して、重縮合触媒としてアルミニウムアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%とIrganox1425(チバ・スペシャルティケミカルズ社製)の100g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox1425として0.01mol%を加えて、窒素雰囲気下常圧にて250℃で15分間攪拌した。次いで60分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて66.5Pa(0.5Torr)としてさらに275℃、66.5Paで重縮合反応を行った。IVが0.61dl/gのPETを得るのに要した重縮合時間は123分であり、本触媒は実用的な触媒活性を有するものであった。得られたPETの物性を表2に示す。

(実施例5)

<水酸化塩化アルミニウムの水/エチレングリコール混合溶液の調製例1>

構造式 $[Al_2(OH)_n Cl_{6-n}]_m$ (n は約3、 $m \leq 10$) で表されるポリ塩化アルミニウムの約10% (Al_2O_3 として) 水溶液に対して容量比で約50倍のエチレングリコールを加えて攪拌して溶液を得た。

<ポリエステル重合例>

重縮合触媒として上記ポリ塩化アルミニウムの水/エチレングリコール混合溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製) の100g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.01mol%を加えたこと以外は実施例4と同様にしてポリエステルの重合した。重合時間は、119分であり、得られたPETのIVは0.61dl/gであった。その他の物性を表2に示す。

(実施例6)

<水酸化塩化アルミニウムの水/エチレングリコール混合溶液の調製例2>

構造式 $[Al_2(OH)_n Cl_{6-n}]_m$ (n は約5) で表される塩基性塩化アルミニウムの約10% (Al_2O_3 として) 水懸濁液に対して容量比で約50倍のエチレングリコールを加えて攪拌して溶液を得た。

<ポリエステルの重合例>

重縮合触媒として上記塩基性塩化アルミニウムの水/エチレングリコール混合溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製) の100g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.01mol%を加えたこと以外は実施例4と同様にしてポリエステルの重合した。重合時間は、125分であり、得られたPETのIVは0.60dl/gであった。その他の物性を表2に示す。

(実施例7)

重縮合触媒として塩化アルミニウム・六水和物の5g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製) の100g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425と

して0.01mol%を加えたこと以外は実施例4と同様にしてポリエステルを重合した。重合時間は、121分であり、得られたPETのIVは0.60dl/gであった。その他の物性を表2に示す。

(実施例8)

攪拌機付きの熱媒循環式2リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、Irganox1222(チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)の8g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してIrganox1222として0.03mol%添加し、0.25MPaの加圧下250℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を110分間行いエステル化率が95%以上のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)およびオリゴマーの混合物(以下、BHET混合物という)を得た。このBHET混合物に対して、重縮合触媒として上述のポリ塩化アルミニウムの水/エチレングリコール混合溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%と酢酸マグネシウム・四水和物の100g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してマグネシウム原子として0.01mol%を加えて、窒素雰囲気下常圧にて250℃で15分間攪拌した。次いで60分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて66.5Pa(0.5Torr)としてさらに275℃、66.5Paで重縮合反応を行った。IVが0.60dl/gのPETを得るのに要した重縮合時間は123分であり、本触媒は実用的な触媒活性を有するものであった。得られたPETの物性を表2に示す。

(比較例3)

重縮合触媒として三酸化アンチモンを、その添加量がポリエステル中の酸成分に対してアンチモン原子として0.04mol%となるように使用した以外は実施例4と同様にしてポリエステルを重合した。重合時間は、112分であり、得られたPETのIVは0.61dl/gであった。その他の物性を表2に示す。

(実施例9)

<塩基性酢酸アルミニウムの水/エチレングリコール混合溶液の調製例>

塩基性酢酸アルミニウム（ヒドロシキアルミニウムジアセテート；ALDRICH製）1gに対して50mlの割合で脱イオン水を加え12時間常温で攪拌した。その後、約70℃で6時間攪拌してクリアーな水溶液を得た。この水溶液1に対して3倍量（容量比）のエチレングリコールを添加して、室温で6時間攪拌して触媒溶液を得た。

<ポリエステルの重合例>

攪拌機付きの熱媒循環式2リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、0.25MPaの加圧下250℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を115分間行いエステル化率が95%以上のビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート（BHET）およびオリゴマーの混合物（以下、BHET混合物という）を得た。このBHET混合物に対して、重縮合触媒として上記塩基性酢酸アルミニウムの水/エチレングリコール混合溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%とIrganox 1425（チバ・スペシャルティケミカルズ社製）の100g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.01mol%を加えて、窒素雰囲気下常圧にて250℃で15分間攪拌した。次いで60分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて66.5Pa（0.5Torr）としてさらに275℃、66.5Paで重縮合反応を行った。IVが0.61dl/gのPETを得るのに要した重縮合時間は132分であり、本触媒は実用的な触媒活性を有するものであった。得られたPETの物性を表3に示す。

（実施例10）

<塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製例1>

上述の塩基性酢酸アルミニウムの水/エチレングリコール混合溶液を90～110℃で数時間攪拌しながら系から水を留去した。その結果、約6.5g/l濃度の塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液を得た。

<ポリエステル重合例>

重縮合触媒として上記塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液をポ

リエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)の100g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.01mol%を加えたこと以外は実施例9と同様にしてポリエステルを重合した。重合時間は、133分、得られたPETのIVは0.60dl/gであった。その他の物性を表3に示す。

(実施例11)

<塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製例2>

塩基性酢酸アルミニウム($\text{CH}_3\text{COOAl}(\text{OH})_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{BO}_3$; ALDRICH製)をエチレングリコール中で約70℃で5時間攪拌し、約5g/l濃度のエチレングリコール溶液を得た。

<ポリエステル重合例>

重縮合触媒として上記塩基性酢酸アルミニウムの5g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)の10g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.01mol%を加えたこと以外は実施例1と同様にしてポリエステルを重合した。重合時間は、90分、得られたPETのIVは0.65dl/gであった。得られたPETのAVは2当量/トン、 T_m は256℃、L値は68.9、a値は-2.3、b値は4.2であった。

(実施例12)

<乳酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製例>

乳酸アルミニウムの約67g/lの水溶液を常温で調製した。その後、エチレングリコールを加え、約100℃で加熱することで水を留去し、約29g/lのエチレングリコール溶液を得た。

<ポリエステル重合例>

重縮合触媒として上記乳酸アルミニウムのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)の100g/lエチ

レングリコール溶液を酸成分に対して Irganox 1425 として 0.01 mol % を加えたこと以外は実施例 9 と同様にしてポリエステルを重合した。重合時間は、124 分、得られた PET の IV は 0.60 dl/g であった。その他の物性を表 3 に示す。

(実施例 13)

攪拌機付きの熱媒循環式 2 リットーステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して 0.3 mol % 加え、0.25 MPa の加圧下 250℃ にて水を系外に留去しながらエステル化反応を行いエステル化率が 95% 以上の BHET 混合物を得た。この BHET 混合物に対して、重縮合触媒としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートの 2.5 g/l エチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.007 mol % と Irganox 1425 (チバ・スペシャルティーケミカルズ社製) の 100 g/l エチレングリコール溶液を酸成分に対して Irganox 1425 として 0.005 mol % を加えて、さらに酢酸チタンルカリウム・二水和物の 35 g/l エチレングリコール溶液を酸成分に対してチタン原子として 0.0004 mol % 添加して、窒素雰囲気下常圧にて 250℃ で 15 分間攪拌した。次いで 60 分間を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 66.5 Pa (0.5 Torr) としてさらに 275℃、66.5 Pa で重縮合反応を行った。IV が 0.61 dl/g の PET を得るのに要した重縮合時間は 93 分であり、本触媒は通常のアンチモン触媒よりも高い触媒活性を有するものであった。得られた PET の AV は 2 当量/トン、T_m は 257℃、L 値は 67.7、a 値は -1.7、b 値は 3.7 であった。

(実施例 14)

重縮合触媒としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートの 2.5 g/l エチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.007 mol % と Irganox 1425 (チバ・スペシャルティーケミカルズ社製) の 100 g/l エチレングリコール溶液を酸成分に対して Irganox 1425 として 0.005 mol % を加えて、さらに酸化チタン/酸化ケ

イ素の複合酸化物（チタン／ケイ素比は9／1）を重合して得られるポリエステルに対して4ppmとなる量を添加したこと以外は実施例13と同様の方法でPETを重合した。IVが0.61dl/gのPETを得るのに要した重縮合時間は109分であり、本触媒は実用的な触媒活性を有するものであった。得られたPETのT_mは256℃、L値は67.7、a値は-1.5、b値は3.3であった。

（実施例15）

攪拌機付きの熱媒循環式2リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、二酸化ゲルマニウムの8g/l水溶液をポリエステル中の酸成分に対してゲルマニウム原子として0.006mol%添加し、0.25MPaの加圧下250℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を110分間行いエステル化率が95%以上のBHET混合物を得た。このBHET混合物に対して、重縮合触媒としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートの2.5g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.007mol%とIrganox1425の100g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox1425として0.005mol%を加えて、窒素雰囲気下常圧にて250℃で15分間攪拌した。次いで60分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて66.5Pa（0.5Torr）としてさらに275℃、66.5Paで重縮合反応を行った。IVが0.61dl/gのPETを得るのに要した重縮合時間は129分であり、本触媒は実用的な触媒活性を有するものであった。得られたPETのAVは2当量/トン、T_mは255℃、L値は66.3、a値は-1.4、b値は2.4であった。

（実施例16）

攪拌機付きの熱媒循環式2リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、Irganox1222の8g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してIrganox1222と

して0.03mol%添加し、0.25MPaの加圧下250℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を115分間行いエステル化率が95%以上のBHET混合物を得た。このBHET混合物に対して、重縮合触媒としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートの2.5g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%と三酸化アンチモンの14g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してアンチモン原子として0.01mol%を加えて、窒素雰囲気下常圧にて250℃で15分間攪拌した。次いで60分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて66.5Pa(0.5Torr)としてさらに275℃、66.5Paで重縮合反応を行った。IVが0.61dl/gのPETを得るのに要した重縮合時間は115分であり、本触媒は実用的な触媒活性を有するものであった。得られたPETのAVは3当量/トン、T_mは256℃、L値は64.8、a値は-0.7、b値は1.9であった。

(実施例17)

攪拌機付きの熱媒循環式2リットーステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、0.25MPaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を行い表4に示すようなビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)およびオリゴマーの混合物(以下、BHET混合物という)を得た。このBHET混合物に対して、アルミニウムトリスアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.008mol%加え、Irganox 1425(チバ・スペシャルティケミカルズ社製)の10g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してIrganox 1425として0.012mol%添加し、窒素雰囲気下常圧にて245℃で15分間攪拌した。次いで60分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)としてさらに275℃、13.3Paで重縮合反応を行った。また、上記の重縮合にて得られたPETレジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表5に示す。

(実施例 18、19)

実施例 17 において、エステル化終了時間を変更した以外は同様にポリマーを重合した。B H E T 混合物の物性を表 4 に、重合の結果を表 5 に示す。

(実施例 20)

実施例 18 において、仕込みのエチレングリコール/ 高純度テレフタル酸比 (E G / T P A) を変更した以外は同様にポリマーを重合した。B H E T 混合物の物性を表 4 に、重合の結果を表 5 に示す。

(実施例 21)

実施例 18 において、触媒の添加量を変更した以外は同様にポリマーを重合した。B H E T 混合物の物性を表 4 に、重合の結果を表 5 に示す。

(実施例 22、23)

実施例 18 において、リン化合物を I r g a n o x l 2 2 2 (チバ・スペシャルティーケミカルズ社製) に変更し、触媒の添加量を表 4 のように変更した以外は実施例 17 と同様にポリマーを重合した。リン化合物を添加する時点での B H E T 混合物の物性を表 4 に、重合の結果を表 5 に示す。なお、実施例 23 は、エステル化反応前の仕込み時に I r g a n o x l 2 2 2 (チバ・スペシャルティーケミカルズ社製) を添加した。

(実施例 24)

実施例 18 において、平均粒径 5.6 μ m のアルミニウムトリスアセチルアセトネートの 30 g / l エチレングリコールスラリーで添加した以外は同様にポリマーを重合した。B H E T 混合物の物性を表 4 に、重合の結果を表 5 に示す。なお、スラリーの沈降は実用的に問題ないレベルであった。

(実施例 25)

実施例 18 において、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、リン化合物の粉末をポリエステルフィルムで包み添加した以外は同様にポリマーを重合した。B H E T 混合物の物性を表 4 に、重合の結果を表 5 に示す。

(実施例 26)

アルミニウムトリスアセチルアセトネート 0.24 g と I r g a n o x l 4 2 5 (チバ・スペシャルティーケミカルズ社製) 0.36 g をエチレングリコール

100mlに溶解させた触媒溶液を調製した。重縮合触媒として、該触媒溶液をアルミニウム原子としてポリエステル中の酸成分に対して0.014mol%となる量を添加したこと以外は実施例18と同様にしてポリマーを重合した。重合時間、ポリマー物性ともに、アルミニウム化合物とリン化合物を別々に添加した場合と比べてほぼ同様であった。

(実施例27)

攪拌機付きのステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその1.2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、Irganox 1222 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製)を酸成分に対してIrganox 1222として0.03mol%添加し、0.25MPaの加圧下260℃にて水を系外に留去しながら110分間エステル化反応を行いBHET混合物を得た。このBHET混合物に対して、アルミニウムトリスアセチルアセトネートの3g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて260℃で20分間攪拌した。次いで50分間を要して280℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa (0.1 Torr)としてさらに280℃、13.3Paで重縮合反応を行った。150分間重縮合反応を行い、IVが0.61dl/gのPETを得た。

(実施例28)

高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートのエチレングリコールスラリーをポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.07mol%とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製)の10g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.03mol%を加えて、窒素雰囲気下、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa (0.1 Torr)としてさらに275℃、13.3Paで重縮合反応を行った。IVが0.62dl/gのPETが得られた。

(実施例 29)

ガラス容器にアルミニウムトリスアセチルアセトネート（関東化学社製、純度 99.9%以上）の粉末 2.5 g と 1000 ml のエチレングリコールを加え、ホットスターラーで設定温度 70℃ にて加熱攪拌した。完全に溶解した後、溶液を室温に戻した。溶液は 50℃ で保管した。

別途、ガラス容器に Irganox 1425（チバ・スペシャルティケミカルズ社製）の粉末を 100 g とエチレングリコールを 1000 ml 仕込み、室温で 24 時間以上攪拌して Irganox 1425 を完全に溶解した。保管は室温で行った。

攪拌機、留出管、圧力調整器、窒素ラインを備えた熱媒循環式 2 リットーステンレス製オートクレーブの熱媒温度を 220℃ に設定し、60 回転/分で攪拌しながらエチレングリコール 291 ml と高純度テレフタル酸 432 g とトリエチルアミン 1.1 ml を投入した。その後、留出管コックを閉じて反応缶を密閉し、窒素流通下で 0.25 MPa まで加圧した。留出管の外部温度を 140℃ に設定し、反応缶底の温度を 250℃ に設定し、熱媒温度を 220℃ から 250℃ まで 30 分間を要して昇温した。その後、熱媒温度 250℃、0.25 MPa の加圧下で 60 回転/分で攪拌して生成する水を留出管を通して系外へ留去しながらエステル化反応を行った。留出管の内部温度が 100℃ を越えた時点をエステル化反応開始点とし、その時点から 101 分間経過した後、留出管の内部温度が 120℃ を下まわった時点を反応終了点とした。反応終了後、反応缶を徐々に放圧して常圧に戻した。引き続き、60 回転/分の攪拌下で重縮合触媒として、上記アルミニウムアセチルアセトネートのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.012 mol% と上記 Irganox 1425（チバ・スペシャルティケミカルズ製）のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対して Irganox 1425 として 0.018 mol% 添加した。その後、窒素雰囲気下常圧にて熱媒温度 250℃、60 回転/分の攪拌速度で 15 分間攪拌した。その後、窒素ラインを閉じて、反応缶底の温度を 275℃ に設定し、70 分間を要して熱媒温度を 250℃ から 275℃ まで昇温しながら、同時に、真空ポンプを用いて反応缶内を徐々に減圧した。その

際、減圧のパターンは、最初の20分間で常圧から40000Paまで、次ぎの10分間で20000Paまで、次の10分間で6650Paまで、次の10分間で2650Paまで、最後の20分間で133Paまで減圧した。この間、攪拌は60回転/分で行った。生成するエチレングリコールは留出管を通して系外へ留去した。熱媒温度が275℃、缶内の真空度が133Paに到達した時点で、真空ラインを全開にした。この時点为重縮合反応の開始点とした。この時点での缶内の真空度は26.6Paであった。その後、熱媒温度275℃、攪拌速度60回転/分で生成するエチレングリコールを留出管を通して系外へ留去しながら重縮合反応を行った。攪拌トルクが所定値に到達した時点で攪拌速度を60回転/分から攪拌トルクを保ちながら40回転/分まで徐々に下げた。缶内の真空度は、反応の進行とともに徐々に高くなり重縮合反応の終了時点では13.3Pa以下であった。所定の攪拌トルクで40回転/分に到達した時点で重縮合反応を終了した。重縮合反応に要した時間は73分間であった。その後、攪拌を止め、真空ラインを閉じ、熱媒温度は275℃のままで反応缶内に徐々に窒素を導入して、反応缶内を常圧に戻した。その後、約0.1MPaの加圧下、熔融ポリマーを連続的に反応缶下部の吐出ノズルより冷水中にストランド状に押し出して急冷し、カッターによって、長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のレジチップを得た。冷水中での保持時間は約20秒間であった。得られたPETのIVは0.63dl/gであり、Tmは256℃、L値は70.9、a値は-2.9、b値は4.4であった。

(実施例30)

攪拌機付きの15リットーステンレス製オートクレーブを用いて、高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物に対し、重合触媒としてアルミニウムアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%と、Irganox1425(チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)の10g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してIrganox1425として0.01mol%加えて、さらに色調改善剤として酢酸コバルト四

水和物の10 g/lのエチレングリコール溶液を最終的に得られるポリマーに対してコバルト原子として3 ppmとなるように加え、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで攪拌下50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3 Pa (0.1 Torr) としてさらに275℃、13.3 Paにて攪拌を行ない重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレート(I V)が約0.65 dl/gに到達するまでに要した重縮合時間は80分であった。上記の重縮合反応にて得られたI Vが約0.65 dl/gのポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。このPETレジンチップのb値は0.9と非常に優れていた。

(実施例31)

重縮合触媒としてアルミニウムアセチルアセトネートの2.5 g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014 mol%と、Irganox 1425の10 g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してIrganox 1425として0.01 mol%と、酢酸リチウム・二水和物の50 g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してリチウム原子として0.01 mol%加えて、色調改善剤としてSandoplast blue 2B(クラリアント社製)を最終的に得られるポリマーに対して1 ppmとなる量を添加したこと以外は実施例30と全く同様にしてポリエステルの重合した。ポリエチレンテレフタレート(I V)が約0.65 dl/gに到達するまでに要した重縮合時間は70分であり、得られたポリマーのb値は-0.1と優れたものであった。

(比較例4)

重縮合触媒として三酸化アンチモンを、その添加量がPET中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05 mol%となるように使用した以外は実施例30と同様の操作を行った。ポリエチレンテレフタレート(I V)が約0.65 dl/gに到達するまでに要した重縮合時間は120分であり、得られたポリマーのb値は2.6であった。

(実施例32)

攪拌機付きのステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モ

ル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3 mol%加え、二酸化チタンの23.5重量%エチレングリコールスラリーを二酸化チタンとして最終的に得られるポリエステルに対して0.35 wt%の量となるように添加して、0.25 MPaの加圧下250℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を行い、BHET混合物を得た。このBHET混合物に対して、アルミニウムトリスアセチルアセトネートの3 g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.010 mol%とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製)の100 g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してIrganox 1425として0.015 mol%とHOSTALUX KS (クラリアント社製)を最終的に得られるポリマーに対して50 ppmとなる量を添加して、窒素雰囲気下常圧にて250℃で15分間攪拌した。次いで60分間を要して280℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3 Pa (0.1 Torr)としてさらに280℃、13.3 Paで重縮合反応を行った。80分間重縮合反応を行い、IVが0.67 dl/gのPETを得た。AVは6当量/トン、Tmは255℃、L値85.3、a値0.0、b値2.1であった。

(実施例33)

攪拌機付きのステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3 mol%加えて、実施30と同様にしてエステル化反応を行い、BHET混合物を得た。このBHET混合物に対して、アルミニウムトリスアセチルアセトネートの3 g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.010 mol%とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製)の100 g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してIrganox 1425として0.015 mol%とHOSTALUX KS (クラリアント社製)を最終的に得られるポリマーに対して250 ppmとなる量を添加して、実施例30と同様にしてPETの重合を行った。95分間重縮合反応を行い、IVが0.66 dl/gのPETを得た。AVは1当量/トン以下、Tmは256℃、L値71.1、a値-1.0、b

値 2.9 であった。

(実施例 34～39)

高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物に対して、アルミニウムトリスアセチルアセトネートの 2.5 g/l エチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対して 0.014 mol% と Irganox 1425 の 100 g/l エチレングリコール溶液を酸成分に対して Irganox 1425 として 0.01 mol% 加えて、さらに表 6 に示す色調改善剤を添加して、窒素雰囲気下常圧にて 250℃ で 15 分間攪拌した。次いで 40 分間を要して 280℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 13.3 Pa 以下としてさらに 280℃、13.3 Pa 以下で重縮合反応を行い、IV が約 0.64 dl/g の PET を重合した。色調改善剤の添加量は最終的に得られるポリマーに対して 0.3 ppm となる量とした。色調改善剤は 1 g/kg 濃度のエチレングリコールスラリーとして添加した。得られた PET の色調を調べた結果を表 6 に示す。実施例 37～39 の色調改善剤については、分散剤を含有したものを使用した。

(実施例 40)

<ポリエステルの紡糸例 1>

攪拌機付きのステンレス製オートクレーブに、高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して 0.3 mol% 加え、二酸化チタンの 23.5 重量% エチレングリコールスラリーを二酸化チタンとしてポリエステルに対して 0.35 wt% の量となるように添加して、0.25 MPa の加圧下 260℃ にて水を系外に留去しながらエステル化反応を行い、BHET 混合物を得た。この BHET 混合物に対して、重縮合触媒としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートの 2.5 g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.01 mol% と Irganox 1425 の 100 g/l エチレングリコール溶液を酸成分に対して Irganox 1425 として 0.015 mol% を加えて、窒素雰囲気下、常圧にて 250℃ で 15 分間攪拌した。次いで 70 分間を要して 280℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 266 Pa (2 Torr) とし

てさらに280℃、266Paで重縮合反応を行った。60分間重縮合反応を行い得られたPETを常法に従ってチップ化した。得られたPETのIVは0.61dl/g、AVは11当量/トン、L値は83.8、a値は-2.2、b値は8.5であった。

得られたPETレジンチップを乾燥後、溶融押出機に供給し、孔径0.14mmφのオリフィスを24個有する紡糸口金から275℃で吐出させ、常法に従って冷却、オイリング後、1000m/分で引き取った。吐出量は17g/分で行った。引き続き、3本合糸して、予熱ローラー80℃、セット温度150℃で3.58倍に延伸して142デシテックス、72フィラメントのポリエステル延伸糸を得た。紡糸および延伸での操業性は非常に良好であり、得られた糸の力学特性も衣料用途に使用するには何ら問題のないものであった。延伸糸の力学物性等を表7に示す。

得られた糸を用いて生機編成を度目4.5、Feed6で行った。さらに、精練、乾燥、プレセットを行った。精練後のL*は93.5、a*は-0.9、b*は3.0であり、比較例として挙げているアンチモン触媒のものと比べて若干黄みが高かったが、視覚的にはほとんど違いが認められなかった。染料吸尽率、耐光堅牢度についてもアンチモン触媒のものとほぼ同等であった。

(実施例41)

<ポリエステルの紡糸例2>

重縮合触媒を添加する際に、色調改善剤として酢酸コバルト(II)・四水和物の20g/lエチレングリコール溶液をコバルト原子としてポリエステルに対して3ppmの量となるように併せて添加した以外は実施例40と同様の操作を行いPETを重合した。重縮合反応に要した時間は60分間であった。得られたPETレジンチップのIVは0.61dl/g、AVは11当量/トン、L値は82.2、a値は-1.9、b値は6.4であった。

得られたPETレジンチップを乾燥後、実施例40と同様にして紡糸ならびに延伸を行った。ただし、紡糸時の吐出量は20g/分で行った。3.44倍に延伸して174デシテックス、72フィラメントのポリエステル延伸糸を得た。紡糸および延伸での操業性は非常に良好であり、得られた糸の力学特性も衣料用途

に使用するには何ら問題のないものであった。延伸糸の力学物性等を表7に示す。

得られた糸を用いて実施40と同様にして生機編成、精練、乾燥、プレセットを行った。精練後の L^* は92.9、 a^* は-0.7、 b^* は2.7であり、比較例として挙げているアンチモン触媒のものと比べて、測色結果はほぼ同様で、視覚的にも違いが認められなかった。染料吸尽率、耐光堅牢度についてもアンチモン触媒のものとほぼ同等であった。

(比較例5)

<ポリエステル糸の紡糸比較例>

重縮合触媒として三酸化アンチモンを、その添加量がポリエステル中の酸成分に対してアンチモン原子として0.04モル%となるように使用した以外は実施例40と同様の操作を行いPETを重合した。重縮合反応に要した時間は74分間であった。得られたPETレジンチップのIVは0.63dl/g、AVは6当量/トン、L値は81.0、a値は-1.9、b値は6.2であった。

得られたPETレジンチップを乾燥後、実施例40と同様にして紡糸ならびに延伸を行った。ただし、紡糸時の吐出量は19g/分で行った。3.42倍に延伸して174デシテックス、72フィラメントのポリエステル延伸糸を得た。延伸糸の力学物性等を表7に示す。得られた糸を用いて実施例40と同様にして生機編成、精練、乾燥、プレセットを行った。精練後の L^* は92.2、 a^* は-0.6、 b^* は2.4であった。

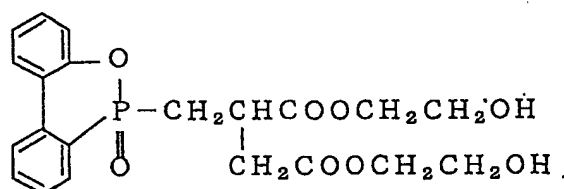
(実施例42)

<ポリエステル糸の紡糸例3>

攪拌機、蒸留塔、圧力調整器を備えた重合装置に高純度テレフタル酸164部とエチレングリコール115部を仕込み、さらに下記の化学式(化3)で表されるリン化合物を最終的に得られるポリエステルに対してリン原子が6000ppm含有されるように添加した。次いで、トリエチルアミン0.7部を加え、二酸化チタンを最終的に得られるポリエステルに対して0.35wt%となるように加えて240℃、0.25MPaの加圧下で生成する水を逐次除去しながらエステル化反応を行った。エステル化後、触媒としてアルミニウムアセチルアセトネ

ートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.011mol%とIrganox 1425の100g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してIrganox 1425として0.01mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて240℃で20分間攪拌した。次いで75分間を要して280℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて665Pa以下としてさらに280℃、665Pa以下で重縮合反応を行った。重縮合反応により得られた固有粘度が0.60dl/gの共重合ポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。該レジンチップのAVは13当量/トン、Tmは245℃であった。

(化3)



該レジンチップを乾燥後、熔融押出機に供給し、孔径が0.14mmΦのオリフィスを108個有する紡糸口金から熔融ポリマーを261℃で吐出し、冷却固化した後、紡糸速度2400m/分で引き取った後、一旦捲き取ることなく80℃に加熱された予熱ローラーと、150℃に加熱されたセットローラーとの間で1.625倍に延伸して約96デシテックス、216フィラメントのポリエステル完成糸を得た。紡糸において8ノズルあたりの糸切れ件数は1.0件/日未満であり、オリフィス周辺の異物も4日間で全く確認されなかった。アンチモン触媒を用いた同様の共重合ポリエチレンテレフタレートの紡糸と比較して操業性は格段に優れたものであった。さらに、得られた糸の力学的特性等も衣料用途として使用するには何ら問題のないレベルであった。

(実施例43)

<ポリエステルの紡糸例4>

攪拌機付きのステンレス製オートクレーブを用いて、高純度テレフタル酸(酸

成分として99モル%)、5-ナトリウムスルホイソフタル酸エチレングリコールエステル(酸成分として1モル%)、エチレングリコール(酸成分に対して200モル%)を仕込み、さらに酢酸ナトリウムをポリエステル中の酸成分に対してナトリウム原子として0.2mol%と、トリエチルアミンをポリエステル中の酸成分に対して0.1mol%と、二酸化チタンを最終的に得られるポリエステルに対して0.35wt%となるように加えて、260℃、0.25MPaの加圧下で生成する水を逐次除去しながら2時間エステル化反応を行った。エステル化後、ネオペンチルグリコールの4.5モル%エチレンオキシド付加物(ポリエステル中のグリコール成分に対して2モル%)を仕込み、さらに重縮合触媒として塩化アルミニウムの13g/lエチレングリコール溶液を最終的に得られるポリエステルに対してアルミニウム原子として20ppmとなる量とIrganox 1222の5g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してIrganox 1222として0.04mol%となるように加えて、窒素雰囲気下常圧にて250℃で15分間攪拌した。次いで80分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて39.9Pa(0.3Torr)としてさらに275℃、39.9Paで重縮合反応を行った。52分間重縮合反応を行い得られた固有粘度が0.60dl/gの共重合ポリエチレンテレフタレート(PT)を常法に従ってチップ化した。該レジンチップのAVは9当量/トン、Tmは245℃であった。

該レジンチップを乾燥後、溶融押出機に供給し、紡糸口金から270℃で吐出させ、常法に従って冷却、オイリング後、1500m/分で引き取った。引き続き、予熱ローラー80℃、セット温度150℃で2.3倍に延伸して延伸糸を得た。紡糸および延伸での操業性は非常に良好であり、得られた糸の力学特性も衣料用途に使用するには何ら問題のないものであった。

(実施例44)

<ボトルの実施例1>

攪拌機、蒸留塔、圧力調整器を備えた重合装置に高純度テレフタル酸(酸成分として98.4モル%)とイソフタル酸(酸成分として1.6モル%)、およびエチレングリコール(酸成分に対して200モル%)を仕込み、トリエチルアミ

ンを酸成分に対して0.3mol%加え、0.25MPaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を行いエステル化率が95%以上のBHET混合物を得た。このBHET混合物に対してIrganox 1425の100g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してIrganox 1425として0.025mol%添加し、さらに酢酸コバルト(II)・四水和物の20g/lエチレングリコール溶液をコバルト原子としてポリエステルに対して5ppmの量となるように添加して、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。続いて、アルミニウムトリスアセチルアセトネートの3g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%添加して、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで75分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて133Pa以下としてさらに275℃、133Pa以下で重縮合反応を行った。約80分間重縮合反応を行った後、常法に従ってチップ化した。得られたポリエステルレジンチップのIVは0.63dl/g、AVは3当量/トン、Tmは252℃であった。

該レジンチップを160℃で予備結晶化させた後、200℃で固相重合し、IVが0.78dl/gのレジンチップを得た。

次いで、レジンチップを脱湿窒素を用いた乾燥機で乾燥し、名機製作所製M-150C(DM)射出成型機によりシリンダー温度280℃、金型温度25℃でプリフォームを成形した。このプリフォームをコーボプラス社製LB-01E延伸ブロー成型機を用いて、100℃まで再加熱し、ブロー圧30kg/cm²で30℃の金型内で二軸延伸ブロー成形し、1500ccの中空成形体を得た。得られた中空成形体のL値は89.3、a値は0.1、b値は1.0であり、視覚的にも比較例に挙げるアンチモン触媒のものとほぼ同等で優れていた。また、得られた中空成形体は透明性についても優れたものであった。

(実施例45)

< ボトルの実施例2 >

攪拌機、蒸留塔、圧力調整器を備えた重合装置に高純度テレフタル酸(酸成分として98.4モル%)とイソフタル酸(酸成分として1.6モル%)、および

エチレングリコール（酸成分に対して200モル%）を仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、Irganox 1222の8g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してIrganox 1222として0.03mol%添加し、0.25MPaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を行いエステル化率が95%以上のBHET混合物を得た。このBHET混合物に対して、アルミニウムトリスアセチルアセトネートの3g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%と酢酸マグネシウム・四水和物の100g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してマグネシウム原子として0.01mol%を加え、さらに酢酸コバルト(II)・四水和物の20g/lエチレングリコール溶液をコバルト原子としてポリエステルに対して5ppmの量となるように添加して、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで75分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて133Pa以下としてさらに275℃、133Pa以下で重縮合反応を行った。約100分間重縮合反応を行った後、常法に従ってチップ化した。得られたポリエステルレジンチップのIVは0.63dl/g、AVは6当量/トン、Tmは251℃であった。

該レジンチップを実施例44と同様に予備結晶化および固相重合し、IVが0.81dl/gのレジンチップを得た。該レジンチップを用いて実施例44と同様に中空成形体を得た。得られた中空成形体のL値は89.4、a値は0.2、b値は1.2であり、視覚的にも比較例に挙げるアンチモン触媒のものとほぼ同等で優れていた。また、得られた中空成形体は透明性についても優れたものであった。

（実施例46）

<ボトルの実施例3>

塩基性酢酸アルミニウム（ヒドロシキアルミニウムジアセテート；ALDRICH製）の20g/l水溶液を約70℃で調製した。この水溶液1に対して2倍量（容量比）のエチレングリコールを添加して触媒溶液を得た。

アルミニウムトリスアセチルアセトネートを添加する代わりに上記の塩基性酢

酸アルミニウムの溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%添加したこと以外は実施例44と同様にしてポリエステルを重合した。重縮合反応は約90分間行った。得られたポリエステルレジンチップのIVは0.63dl/g、AVは6当量/トン、T_mは252℃であった。

該レジンチップを実施例44と同様に予備結晶化および固相重合し、IVが0.79dl/gのレジンチップを得た。該レジンチップを用いて実施例44と同様に中空成形体を得た。得られた中空成形体のL値は89.5、a値は0.1、b値は1.0であり、視覚的にも比較例に挙げるアンチモン触媒のものとはほぼ同等で優れていた。また、得られた中空成形体は透明性についても優れたものであった。

(比較例6)

<ボトルの比較例1>

重縮合触媒として、三酸化アンチモンを得られるポリエステルに対してアンチモン原子として200ppmとなるように添加し、かつ添加剤として酢酸コバルト(II)・四水和物をコバルト原子としてポリエステルに対して10ppmの量とリン酸をリン原子としてポリエステルに対して30ppmの量となるように添加したこと以外は実施例B1と同様にしてポリエステルを重合した。重縮合反応は約80分間行った。得られたポリエステルレジンチップのIVは0.65dl/g、AVは2当量/トン、T_mは252℃であった。

該レジンチップを実施例44と同様に予備結晶化および固相重合し、IVが0.79dl/gのレジンチップを得た。該レジンチップを用いて実施例B1と同様に中空成形体を得た。得られた中空成形体のL値は88.3、a値は0.5、b値は1.1であった。

(実施例47)

<樹脂板の実施例1>

高純度テレフタル酸(酸成分として98.4mol%)とイソフタル酸(酸成分として1.6mol%)、およびエチレングリコール(酸成分に対して200mol%)を仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、0.25MPaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を行いエ

ステル化率が95%以上のBHET混合物を得た。このBHET混合物に対して、重縮合触媒としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートの3g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.008mol%とIrganox 1425（チバ・スペシャルティーケミカルズ製）の100g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してIrganox 1425として0.012mol%添加し、さらに酢酸マグネシウム・四水和物の100g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してマグネシウム原子として0.01mol%を加えて、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで75分間を要して285℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて133Pa以下としてさらに285℃、133Pa以下で重縮合反応を行い、IVが0.64dl/gのポリエステルレジンチップを得た。

該レジンチップを160℃で予備結晶化させた後、200℃で固相重合し、IVが0.80dl/gのレジンチップを得た。

該レジンチップを乾燥後、名機製作所製M-150C（DM）射出成型機により、シリンダー温度290℃にて段付き成形板を成形した。得られた段付成形板は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11mmの厚みの約3cm×約5cm角のプレートを階段状に備えたもので、1個の重量は約146gである。4mm厚みのプレートをヘイズ測定に使用した。得られた段付成形板はヘイズは2%、アセトアルデヒド含有量は18ppmであり、いずれも優れたものであった。

（実施例48）

<樹脂板の実施例2>

重縮合触媒として、アルミニウムトリスアセチルアセトネートの3g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.008mol%とIrganox 1425（チバ・スペシャルティーケミカルズ製）の100g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してIrganox 1425として0.012mol%添加し、さらに酢酸ナトリウムの50g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してナトリウム原

子として0.01mol%を加えたこと以外は実施例47と同様の操作を行い段付き成形板を得た。得られた段付成形板のヘーズは8%と若干高めであったが、アセトアルデヒド含有量は16ppmであり非常に優れたものであった。

(実施例49)

<樹脂板の実施例3>

重縮合触媒として、アルミニウムトリスアセチルアセトネートの3g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.008mol%とIrganox1425（チバ・スペシャルティーケミカルズ製）の100g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してIrganox1425として0.02mol%添加し、さらに酢酸ナトリウムの50g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してナトリウム原子として0.01mol%を加えたこと以外は実施例47と同様の操作を行い段付き成形板を得た。得られた段付成形板はヘーズは2%、アセトアルデヒド含有量は19ppmであり、いずれも優れたものであった。

(実施例50)

<フィルムの実施例1>

攪拌機、蒸留塔、圧力調整器を備えた重合装置に高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%となるように添加し、240℃、0.25MPaの加圧下で生成する水を逐次除去しながらエステル化反応を行った。エステル化後、触媒としてアルミニウムアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.011mol%とIrganox1425（チバ・スペシャルティーケミカルズ製）の100g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してIrganox1425として0.01mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて240℃で20分間攪拌した。次いで75分間を要して280℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて665Pa以下としてさらに280℃、665Pa以下で重縮合反応を行った。重縮合反応により得られた固有粘度が0.66dl/gのポリエチレンテレフタレート常法に従ってチップ化した。該レジンチップのAVは11当量

／トン、 T_m は 256°C であった。

得られたPETレジンチップを 120°C で24時間真空乾燥した。該レジンチップを押し出し機に定量供給し、約 280°C でシート状に熔融押し出しして、表面温度約 20°C に保った金属ロール上で急冷固化し、厚さ約 $860\mu\text{m}$ のキャストフィルムを得た。

次に、このキャストフィルムを加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで約 95°C に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に3.4倍延伸して一軸配向PETフィルムを得た。引き続いて、テンターで、約 120°C で幅方向に3.8倍に延伸し、フィルム幅長を固定した状態で、約 225°C 、約4秒間加熱し、さらに約 200°C で約4秒間5%の弛緩処理をし、厚さ約 $70\mu\text{m}$ の二軸配向PETフィルムを得た。得られたフィルムを縦方向と横方向にそれぞれ短冊状に切り出し、強度と伸度を測定した。強度は、縦方向が 23.6kg/mm^2 、横方向が 26.9kg/mm^2 であり、伸度は縦方向が162%、横方向が109%であり、アンチモン触媒を用いて同様にして作製したものと比べてほぼ同等であった。得られたフィルムは、透明性、屈折率、および熱収縮率に関しても、アンチモン触媒を用いて同様にして作製したものと比べてほぼ同等であった。

(実施例51)

<フィルムの実施例2>

実施例50で重合したPETレジンチップを用いてフィルムを作製する際に、酢酸コバルトを触媒として用いて重合したPETレジンチップを共に押し出し機に供給し、実施例50と同様にしてフィルムを作製した。レジンチップの混合割合は、最終的に得られるポリエステルフィルムに対してコバルト原子として1.5ppm含まれるようにした。得られたフィルムは黄みが抑えられて色調に優れたものであった。

(実施例52)

<フィルムの実施例3>

攪拌機、蒸留塔、圧力調整器を備えた重合装置に、高純度テレフタル酸86.5kgとその2倍モル量のエチレングリコール、酢酸マグネシウム52.96g、酢酸ナトリウム3.57gを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.

3 mol%加え、0.20 MPaの加圧下240℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を130分間行いエステル化率が95%以上のBHET混合物を得た。このBHET混合物に対して、トリエチルホスホノアセテートの50 g/lのエチレングリコール溶液を酸成分に対してトリエチルホスホノアセレートとして0.0095 mol%加え、窒素雰囲気下常圧にて240℃で10分間攪拌した。その後、Irganox 1425の100 g/lのエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.012 mol%、及びアルミニウムアセチルアセトネートの2.5 g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.008 mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて240℃で10分間攪拌した。次いで75分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3 Pa (0.1 Torr) としてさらに275℃、13.3 Paで重縮合反応を行った。溶融ポリマーを吐出ノズルより水中に押し出し、カッターによって、直径約3 mm、長さ約5 mmの円柱状チップとした。得られたポリマーの固有粘度は0.61 dl/gであり、この固有粘度を得るまでに要した重合時間は108分、AVは15当量/ton、Tc1は161℃、Tmは256℃、Tc2は180℃、L値は63.5、a値は-2.4、b値は4.7、 ρ_i は $0.162 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、TSは0.24であった。上記PETはポリマー物性および ρ_i に優れ、フィルムの製膜時において該レジンを用いると安定した製膜ができるものである。

(実施例53)

<フィルムの実施例4>

攪拌機、蒸留塔、圧力調整器を備えた重合装置に、高純度テレフタル酸86.5 kgとその2倍モル量のエチレングリコール、酢酸マグネシウム52.96 g、酢酸ナトリウム3.57 g、Irganox 1222を酸成分に対してIrganox 1222として0.02 mol%を仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3 mol%加え、0.20 MPaの加圧下240℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を130分間行いエステル化率が95%以上のBHET混合物を得た。このBHET混合物に対して、トリエチルホスホノアセテートの50 g/lのエチレングリコール溶液を酸成分に対してトリエチルホスホノ

アセテートとして0.0095mol%加え、窒素雰囲気下常圧にて240℃で10分間攪拌した。その後、アルミニウムアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.01mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて240℃で10分間攪拌した。次いで100分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)としてさらに275℃、13.3Paで重縮合反応を行った。熔融ポリマーを吐出ノズルより水中に押し出し、カッターによって、直径約3mm、長さ約5mmの円柱状チップとした。得られたポリマーの固有粘度は0.61dl/gであり、この固有粘度を得るまでに要した重合時間は95分、AVは12.6当量/ton、Tc1は160℃、Tmは256℃、Tc2は183℃、L値は63.3、a値は-2.7、b値は5.6、 ρ_i は $0.178 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、TSは0.25であった。上記PETはポリマー物性および ρ_i に優れ、フィルムの製膜時において該レジンを用いると安定した製膜ができるものである。

(実施例54)

<フィルムの実施例5>

攪拌機付きの電熱線ヒーター式2リッターステンレス製オートクレーブに、高純度テレフタル酸とその2.2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、酢酸マグネシウムの50g/lのエチレングリコール溶液を酸成分に対してマグネシウム原子として0.047mol%、酢酸ナトリウムの20g/lのエチレングリコール溶液を酸成分に対してナトリウム原子として0.0084mol%、Irganox1222の5g/lのエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox1222として0.035mol%、不活性粒子として湿式法で合成されたシリカ(レーザー法により求めた平均粒子径が $2.7 \mu\text{m}$)を得られるポリマー重量に対して0.207重量%加え、0.25MPaの加圧下250℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を125分間行い、エステル化率が95%以上のBHET混合物を得た。このBHET混合物を30分を要して260℃まで昇温した後、重縮合触媒としてアルミニウムアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニ

ウム原子として0.01mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて260℃で10分間攪拌した。次いで30分間を要して285℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)としてさらに285℃、13.3Paで重縮合反応を行った。溶融ポリマーを吐出ノズルより水中に押し出し、カッターによって、直径約3mm、長さ約5mmの円柱状チップとした。得られたポリマーの固有粘度は0.60dl/gであり、この固有粘度を得るまでに要した重合時間は56分、AVは19.5当量/トン、L値は64.5、a値は-3.0、b値は5.9、 ρ_i は $0.199 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。上記PETはポリマー物性および ρ_i に優れ、フィルムの製膜時において該レジンを用いると安定した製膜ができるものである。

(実施例55)

ステンレス製オートクレーブに、高純度テレフタル酸と、酸成分に対して1.7倍モル量のエチレングリコールと、酸成分に対して0.32モル量の1,4-シクロヘキサンジメタノールを加え、240℃、0.25MPaの加圧下で生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を180分間行いオリゴマーを得た。該オリゴマーに対してアルミニウムトリスアセチルアセトネートを最終的に得られるポリマーに対して120ppmとなる量とIrganox1425を最終的に得られるポリマーに対して190ppmとなる量添加し、窒素雰囲気下常圧攪拌を行い、次いで75分間を要して280℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて約160Paとしてさらに280℃、約160Paで重縮合反応を約60分間行い、1,4-シクロヘキサンジメタノール共重合PETを得た。得られたポリマーのIVは0.68dl/g、L値は62.4、b値は3.2であった。

[発明の効果]

本発明によれば、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物以外の成分を主成分とし、触媒活性に優れ、熱安定性、熱酸化安定性、耐加水分解性に優れたポリエステルを与える新規のポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステル、ならびにポリエステルの製造方法が提供される。

〔産業上の利用分野〕

本発明のポリエステルは、例えば、衣料用繊維、カーテン、カーペット、ふとんわた等に代表されるインテリア・寝装用繊維、タイヤコード、ロープ等に代表される産業資材用繊維、各種織物、各種編物、短繊維不織布、長繊維不織布等の繊維、包装用フィルム、工業用フィルム、光学用フィルム、磁気テープ用フィルム、写真用フィルム、缶ラミネート用フィルム、コンテンサ用フィルム、熱収縮フィルム、ガスバリアフィルム、白色フィルム、易カットフィルム等のフィルム、非耐熱延伸ボトル、耐熱延伸ボトル、ダイレクトブローボトル、ガスバリアボトル、耐圧ボトル、耐熱圧ボトル等の中空成形体、A-PETやC-PET等のシート、ガラス繊維強化ポリエステル、エラストマー等に代表されるエンジニアリングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が可能である。

表 1

	触媒		重合 時間 (分)	ポリエステル物性												
	成分	添加 量 (mol%)		試験前 IV (dlg-1)	AV (当量/ton)	L値	a値	b値	Tm (°C)	Tc1 (°C)	Tc2 (°C)	DEG (mol%)	Haze (%)	TS	TOS	HS
実施例1	塩化アルミニウム Irganox1425	0.015	75	0.65	1.4	68.47	-2.73	5.32	258	141	186	2.1	0.1	0.17	以下	0.01
実施例2	塩化アルミニウム Irganox1222 酢酸リチウム二水和物	0.015 0.01	65	0.65	0.1	68.21	-2.12	4.48	259	142	196	-	-	0.19	0.07	0.09
		0.025														
実施例3	塩化アルミニウム Irganox1425	0.015 0.01														
比較例1	酢酸リチウム二水和物 塩化アルミニウム	0.01 0.015	66 180 以上	0.65 -	4.1 -	69.3 -	-2.77 -	5.41 -	259 -	141 -	184 -	2.1 -	0.1 -	0.21 -	0.01 -	0.07 -
比較例2	三酸化アンチモン	0.05	65	0.65	4.4	55.03	-0.29	1.06	257	131	209	2.2	0.5	0.22	0.01 以下	0.05

表2

	触媒		重合 時間(分)	ポリエステル物性							
	成分	添加量(mol%)		IV(dlg ⁻¹)	AV(当量ton ⁻¹)	L値	a値	b値	Tm(°C)	Tc1(°C)	Tc2(°C)
実施例4	アルミニウムトリセチルアセトネート	0.014	123	0.61	4	67.7	-1.9	3.4	256	145	184
	Irganox1425	0.01									
実施例5	ポリ塩化アルミニウム	0.014	119	0.61	1	67.7	-2.2	3.8	257	146	186
	Irganox1425	0.01									
実施例6	塩基性塩化アルミニウム	0.014	125	0.60	<1	66.9	-1.8	3.3	257	145	182
	Irganox1425	0.01									
実施例7	塩化アルミニウム・六水和物	0.014	121	0.60	<1	66.8	-1.9	3.4	256	147	181
	Irganox1425	0.01									
実施例8	ポリ塩化アルミニウム	0.014	123	0.60	1	66.2	-1.3	2.1	256	145	186
	Irganox1222	0.03									
	酢酸マグネシウム・四水和物	0.01									
比較例3	三酸化アンチモン	0.04	112	0.61	<1	62.0	-0.8	2.2	256	131	209

表3

	触媒		重合 時間(分)	ポリエステル物性							
	成分	添加量(mol%)		IV(dlg ⁻¹)	AV(当量ton ⁻¹)	L値	a値	b値	Tm(°C)	Tc1(°C)	Tc2(°C)
実施例9	塩基性酢酸アルミニウム	0.014	132	0.61	<1	64.9	-1.7	3.7	256	147	182
	Irganox1425	0.01									
実施例10	塩基性酢酸アルミニウム	0.014	133	0.60	<1	66.6	-2.2	4.0	256	143	184
	Irganox1425	0.01									
実施例12	乳酸アルミニウム	0.014	124	0.60	3	66.5	-2.1	4.4	256	148	185
	Irganox1425	0.01									

表4

	アルミニウム化合物 添加量(モル%)	リン化合物 添加量(モル%)	リン化合物 形状	仕込み(モル分率) EG/TPA	IV dl/g	AVo 当量/ton	OHVo	Pn	Es(%)
実施例17	0.008	0.012	溶液	2.0	0.06	362	4816	1.7	95.9
実施例18	0.008	0.012	溶液	2.0	0.06	505	4517	1.8	94.4
実施例19	0.008	0.012	溶液	2.0	0.06	939	4796	1.6	89.5
実施例20	0.008	0.012	溶液	1.5	0.07	677	3492	2.2	92.7
実施例21	0.006	0.01	溶液	2.0	0.06	510	4689	1.7	94.3
実施例22	0.014	0.03	溶液	2.0	0.06	510	4689	1.7	94.3
実施例23	0.014	0.03	溶液	2.0	≤0.01	—	—	—	—
実施例24	0.008	0.012	スラリー	2.0	0.06	545	4508	1.8	93.9
実施例25	0.008	0.012	粉末	2.0	0.06	495	5012	1.6	94.4

表5

	重縮合時間 (分)	IV (dl/g)	DEG (mol%)	L値	a値	b値
実施例17	120	0.637	2.28	67.95	-2.44	3.75
実施例18	108	0.629	2.12	69.72	-1.96	2.87
実施例19	117	0.626	1.87	69.33	-2.00	2.65
実施例20	134	0.633	2.07	70.23	-2.07	3.44
実施例21	130	0.608	2.34	69.53	-1.59	2.55
実施例22	180	0.410	2.19	—	—	—
実施例23	160	0.600	2.43	64.52	-1.32	1.82
実施例24	117	0.630	2.29	69.54	-2.01	2.68
実施例25	120	0.628	2.35	69.8	-2.05	2.88

表6

実施例	色調改善剤	分散剤の有無	L値	a値	b値
34	フタロシアニンブルー	無し	68.6	-4.5	2.8
35	群青	無し	69.4	-2.6	4.2
36	アンスラキノン系染料	無し	69.0	-1.7	2.3
37	群青	有り	70.2	-2.0	3.8
38	フタロシアニン系顔料	有り	69.3	-4.6	2.5
39	アンスラキノン系顔料	有り	69.0	-3.4	2.6

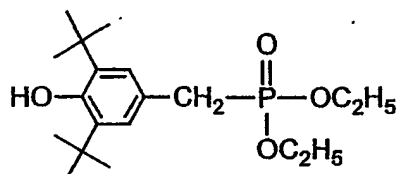
表7

	織度 (dtex)	強度 (cN/dtex)	伸度 (%)	配向度 ($\times 10^{-3}$)	密度 (g/cm^3)
実施例40	142	4.78	27.5	168.1	1.38
実施例41	174	4.62	29.3	165.4	1.37
比較例5	174	4.50	30.1	165.5	1.37

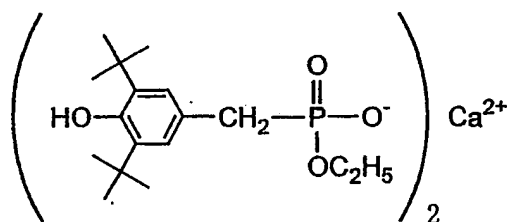
請 求 の 範 囲

1. アルミニウム及びその化合物から選ばれる少なくとも1種を第1金属含有成分として含み、かつ化学式(化1)、(化2)で表されるリン化合物から選択される少なくとも1種を共存させることを特徴とするポリエステル重合触媒。

[化1]



[化2]



2. 請求項1に記載のポリエステル重合触媒を用いて製造されたポリエステル。
3. 請求項1に記載のポリエステル重合触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。
4. 請求項2に記載のポリエステルからなることを特徴とする繊維。
5. 請求項2に記載のポリエステルからなることを特徴とするフィルム。
6. 請求項2に記載のポリエステルからなることを特徴とする中空成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G63/82, C08J5/00, C08J5/18, D01F6/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2001	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-63504 A (Toray Industries, Inc.), 29 February, 2000 (29.02.00), column 1, line 2 to column 2, line 2; column 3, lines 40 to 44 (Family: none)	1-6
E	JP 2001-278970 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), column 1, lines 40 to 50 (Family: none)	1-6
P	JP 2001-163964 A (Toyobo Co., Ltd.), 19 June, 2001 (19.06.01), column 1, lines 2 to 39 (Family: none)	1-6
P	JP 2001-131276 A (Toyobo Co., Ltd.), 15 May, 2001 (15.05.01), column 1, lines 2 to 37 (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 December, 2001 (03.12.01)Date of mailing of the international search report
11 December, 2001 (11.12.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/07855

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G63/82, C08J5/00, C08J5/18, D01F6/62

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2000-63504 A (東レ株式会社) 29. 2月. 2000 (29. 02. 00)、第1欄第2行-第2 欄第2行、第3欄第40-44行 (ファミリーなし)	1-6
EA	J P 2001-278970 A (東洋紡績株式会社) 10. 10月. 2001 (10. 10. 01)、第1欄第40-5 0行 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 12. 01

国際調査報告の発送日

11.12.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P	JP 2001-163964 A (東洋紡績株式会社) 19. 6月. 2001 (19. 06. 01) 、第1欄第2-39行 (ファミリーなし)	1-6
P	JP 2001-131276 A (東洋紡績株式会社) 15. 5月. 2001 (15. 05. 01) 、第1欄第2-37行 (ファミリーなし)	1-6